



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

ULB

# Synthese und Charakterisierung von Polyurethanschäumen und –beschichtungen ausgehend von Lignin und Ligninderivaten

Zieglowski, Mareike

(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00014650>

License:



CC-BY-SA 4.0 International - Creative Commons, Attribution Share-alike

Publication type: Ph.D. Thesis

Division: 07 Department of Chemistry

Original source: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/14650>

---

---

# **Synthese und Charakterisierung von Polyurethanschäumen und – beschichtungen ausgehend von Lignin und Ligninderivaten**

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

**Dissertation**

von

**Mareike Zieglowski**

Erstgutachter:

Prof. Dr. Markus Biesalski

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2020

---

---

**Tag der Einreichung:** 23.09.2020

**Tag der mündlichen Prüfung:** 05.11.2020

Mareike Zieglowski: Synthese und Charakterisierung von Polyurethanschäumen  
und -beschichtungen ausgehend von Lignin und Ligninderivaten

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-146501

Tag der mündlichen Prüfung: 5.11.2020

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

---

---

*„Immer wenn du dich im Kreis drehst,  
ist es an der Zeit,  
aus der Reihe zu tanzen.“*

Unbekannt

---



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität unter der Leitung von Herr Prof. Dr. Markus Biesalski in der Zeit vom 15.09.2015 bis 31.12.2018 durchgeführt.

**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert:**

Veröffentlichung:

M. Zieglowski, S. Trosien, J. Rohrer, S. Mehlhase, S. Weber, K. Bartels, G. Siegert, T. Trellenkamp, K. Albe, M. Biesalski: "Reactivity of Isocyanate-functionalized Lignins: A Key Factor for the Preparation of Lignin-based Polyurethanes." *Frontiers*, **2019**, 7(562)

Poster:

M. Zieglowski, S. Trosien, M. Biesalski, "Functionalized lignin as building block for biobased polyurethane foams", *255<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting and Exposition (ACS 2018)*, **18.-22. März 2018, New Orleans, USA.**

Vorträge:

M. Zieglowski, M. Biesalski, "Novel functional lignins as building blocks in preparation of polyurethane", *Cellulose Materials Doctoral Student Konferenz*, **23.-25. Oktober 2017, Graz, Österreich.**

M. Zieglowski, M. Biesalski, "From reactive lignins to polymeric resins and polymer foams", *Cellulose Symposium, ZELLCHEMING- Expo*, **26.-28. Juni 2018, Frankfurt, Deutschland.**

**This work has received funding from the Bio Based Industries Joint Undertaking under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 669065 (ValChem).**

---



---

## Danksagung

---

Ich möchte mich vor allem bei Prof. Dr. Markus Biesalski bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat diese Arbeit anzufertigen. Für die hervorragende Betreuung, die interessanten Diskussionen und die Chance mich persönlich weiterzuentwickeln möchte ich mich herzlichst bedanken. Auch bei Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit unserer Arbeitskreise bedanken, sowie für das Anfertigen des zweiten Gutachtens. Prof. Dr. Christian Hess und Prof. Dr. Markus Rose möchte ich für die Fachprüfungen Danke sagen, ebenso Prof. Dr. Marcus Prechtel für den Vorsitz bei meiner Prüfung.

Bei Martina Ewald möchte ich mich dafür bedanken, dass sie immer ein offenes Ohr für jegliche Fragen ob im Labor aber auch im privaten hat und immer versucht eine Lösung zu finden. Auch bei Bärbel Webert und Vanessa Schmidt möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken. Für die GPC- Messungen möchte ich mich bei Heike Herbert bedanken und für die DSC- Messungen bei Christian Rüttiger. Vielen Dank an Simon Trosien für die gute Zusammenarbeit und die hilfreichen fachlichen Austausche.

Ein großes Dankeschön geht an die Mitglieder der Arbeitskreise Biesalski und Andrieu-Brunsen für die tolle Zusammenarbeit. Wir hatten wirklich tolle Momente miteinander und die Zeit mich euch werde ich nicht vergessen. Natürlich auch ein riesen Dank an alle die Teile dieser Arbeit Korrektur gelesen haben und mir damit sehr geholfen haben.

Bei meinen Praktikanten Kerstin Bartels, Julia Müller, Niels Postulka, Simone Weber und Alexander von Stockert möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die guten Ergebnisse Danke sagen. Es hat mich gefreut euch zu betreuen.

Weiter möchte ich mich bei der NMR- Abteilung des Clemens-Schöpf-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt für die zuverlässige Bearbeitung meiner Messaufträge bedanken.

Bei Nicole Herzog, Christian Stadtmüller, Svenja Wesp und Marcel Krauß möchte ich mich für unsere Freundschaft bedanken. Unsere gemeinsamen Mittagessen, die Aufmunterungen und die Ideen bei Problemen haben immer geholfen.

---



---

Einen ganz besonderen Dank geht an meinen Ehemann Erik Uhlein. Du hast mich immer unterstützt, aufgeheitert und all meine Verrücktheiten während der schwierigen Zeiten ausgehalten. Ich möchte mich außerdem bei meinen Eltern, Steffen und Vanessa für eure Unterstützung bedanken. Ihr als Familie habt mich immer motiviert und herausfordernde Momente leichter gemacht.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

### Inhaltsverzeichnis

1. ... Einleitung	1
2. ... Stand der Forschung und Technik	3
2.1. Grundlagen des Lignins	3
2.1.1. Aufbau und Struktur von Lignin	3
2.1.2. Gewinnung von Lignin	6
2.1.3. Modifizierung von Lignin	9
2.1.4. Isocyanatmodifizierung an Lignin	10
2.1.5. Mannich- Reaktion an Lignin	12
2.2. Hydroxymethylierung an Lignin	15
2.3. Grundlagen der Polyurethanchemie	17
2.3.1. Polyurethan- Schäume	19
2.3.2. Lignin in Polyurethanen	20
3. ... Ziel und Strategie	28
4. ... Methoden	33
4.1. Bestimmung des Isocyanatgehalts durch Titration	33
4.2. Phosphor NMR	35
4.3. Druckmessung	36
4.4. Zugversuche	37
4.5. Rheometer	39
5. ... Synthese von reaktiven Building Blocks	43
5.1. Modifikation mit Isocyanaten	43
5.2. Modifikation mit Mannich Reaktion	62
5.3. Modifikation durch Hydroxymethylierung	68
6. ... Schaumbildung von reinem Lignin und modifiziertem Lignin	76
6.1. Schäume mit reinem Lignin	76
6.2. Schäume mit funktionellen Gruppen (NCO, NH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> OH)	89
6.3. Vergleich der Schaumbildungseigenschaften	102
7. ... Eigenschaften der Schäume (reines Lignin und modifiziertes Lignin)	103
7.1. Chemische Eigenschaften	103
7.2. Morphologie	109
7.3. Mechanische Eigenschaften	116
7.4. Thermische Eigenschaften	121
7.5. Vergleich der chemischen und mechanischen Schaumeigenschaften	125
8. ... Polyurethanbeschichtungen mit Lignin und modifiziertem Lignin	128
8.1. Polyurethanbeschichtung mit reinem Lignin	128

8.2.	PU Beschichtungen mit modifiziertem Lignin	149
8.3.	Diskussion und Vergleich der Beschichtungen mit reinem Lignin vs. modifiziertem Lignin	157
9.	... Zusammenfassung	161
10.	. Experimentalteil	165
10.1.	Verwendete Reagenzien, Lösemittel und Materialien	165
10.2.	Ligninmodifizierung	166
10.2.1.	Isocyanat- modifiziertes Lignin	166
10.2.2.	Aminierte Lignine	167
10.2.3.	Hydroxymethylierte Lignine	167
10.2.4.	Charakterisierung der modifizierten Lignine	168
10.3.	Untersuchungen zur Kinetik	169
10.4.	Polyurethanschäume	169
10.4.1.	Herstellung von PU- Schäumen mit Lignin	169
10.4.2.	Herstellung von PU- Schäume mit Isocyanat- modifiziertem Lignin	171
10.4.3.	Herstellung von PU- Schäumen mit aminiertem Lignin	172
10.4.4.	Herstellung von PU- Schäume mit hydroxymethyliertem Lignin	173
10.4.5.	Herstellung von PU- Schäumen mit unterschiedlichen Reaktionszeiten	173
10.4.6.	Charakterisierung der Schäume	174
10.5.	Polyurethanbeschichtungen	175
10.5.1.	Prüfkörper aus Isocyanat- modifiziertem Lignin	176
10.5.2.	Prüfkörper aus aminiertem Lignin	176
10.5.3.	Prüfkörper zur Untersuchung des Aushärteverhaltens	176
10.5.4.	Prüfkörper zur Untersuchung zur Reaktionszeit	177
10.5.5.	Charakterisierung der Beschichtungen	177
10.6.	Geräte	178
	Abkürzungsverzeichnis	181
	Abbildungsverzeichnis	183
	Tabellenverzeichnis	188
	Schemaverzeichnis	191
	Literaturverzeichnis	192
	Anhang	198
	Erklärungen	207

---

## 1. Einleitung

---

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts hat die Entwicklung und Verwendung der Produktion synthetischer Polymere stark zugenommen. Eine Vielzahl an Gegenständen aus Kunststoff sind aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Die Verfügbarkeit der Monomere aus fossilen Rohstoffen wird dabei jedoch immer geringer, daher hat das Interesse für die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen zugenommen. Auch durch eine steigende Sensibilisierung der Bevölkerung in Bezug auf die Auswirkung der fossilen Rohstoffe auf die Umwelt, ist das Interesse an der Nutzung nachhaltiger Ressourcen für Energie und Materialien stark gewachsen. Aus wirtschaftlichen Gründen wurden die Investitionen für die Entwicklung von erneuerbaren Ressourcen für relativ lange Zeit sehr gering gehalten.<sup>[1]</sup> Auch die vermehrt auftretende Diskussion über den aktuellen Verbrauch an Kunststoff führt zu einem steigenden Interesse an Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen. In der Gesellschaft wächst ein stärkeres Bewusstsein dafür, dass Plastik aus fossilen Rohstoffen für die Umwelt schädlich sein kann und daher nach neuen Alternativen gesucht werden muss.

Durch diese „grüne“ Chemie wurde das Interesse und die Aufmerksamkeit unter anderem auf Cellulose und Lignin gelenkt, da diese als vielversprechende erneuerbare Ressourcen mit sehr großer Verfügbarkeit und Vielfältigkeit gelten. Die Nutzung dieser Materialien hat den großen Vorteil, dass sie nicht mit Lebensmitteln in Konkurrenz treten, wie es zum Beispiel Stärke oder Pflanzenöle tun. Hiermit fehlen sie nicht in der Wertschöpfungskette der Lebensmittel und können für neue Anwendungen genutzt werden.

Lignin ist ein Polymer aus Biomasse und im Gegensatz zu Cellulose der wichtigste nachwachsende Rohstoff mit aromatischen Einheiten. Es kann aus Holz und Einjahrespflanzen, wie zum Beispiel Weizenstroh, aber auch aus landwirtschaftlichen Reststoffen extrahiert werden.<sup>[1]</sup> Es ist ein hochmolekulares Material, das in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und zu Holz werden lässt.<sup>[2]</sup> Lignin sorgt in den Zellwänden für Festigkeit und Struktur, außerdem steuert es den Flüssigkeitsfluss und schützt vor biochemischen Belastungen.<sup>[1]</sup>

In der Forschung wurde die Chemie des Lignins innerhalb der letzten Jahrzehnte vielfach und ausführlich untersucht.<sup>[1]</sup> Bereits vor über 170 Jahren behandelte der Chemiker Anselme Payen Holz mit Salpetersäure und Natronlauge und gewann dabei zwei unterschiedliche Produkte.<sup>[3]</sup> Die erste Fraktion bezeichnete er „Cellulose“ und die zweite, welche einen höheren Kohlenstoffgehalt aufwies, als Krustenmaterial. In dieses Material waren die Cellulosefasern eingebettet.<sup>[3]</sup> Die Payenerssche „Verkrustungstheorie“ ist der Beginn der Geschichte des heute bekannten Lignins.<sup>[3]</sup> Zu dieser Zeit war die Struktur völlig unklar. Erst die Arbeiten von Benedikt und Bamberger von 1890 zeigten den aromatischen Charakter des Materials und das

---

Vorhandensein von Methoxygruppen.<sup>[4]</sup> Freudenberg und sein Mitarbeiter entwickelten verschiedene Methoden zur Ligninisolierung, sowie Charakterisierung.<sup>[5]</sup> Auf Grundlage dieser Arbeiten erklärte Freudenberg 1928, dass Lignin ein amorphes und scheinbar ungeordnetes Material ist.<sup>[6]</sup> Im Jahr 1961 schlug Adler die erste Formel für Lignin mit zwölf Phenylpropansäureeinheiten, verbunden durch C-C und C-O Bindungen vor, während Freudenberg 1965 eine komplexere Struktur für Fichtenlignine von 18 Einheiten veröffentlicht.<sup>[5]</sup> Das zunehmende Interesse an Lignin ist vor allem an der Vielzahl an Büchern, *Reviews*, Publikationen und Patenten, zu erkennen. Sie decken ein breites Spektrum an Themen und Anwendungen ab.<sup>[3]], [[7]] [[8]</sup>

Heutzutage fallen jährlich über 50 Millionen Tonnen Lignin in der Zellstoff- und Papierindustrie an.<sup>[9]</sup> Der größte Teil dieses Lignins wird jedoch als Brennstoff direkt in den Zellstofffabriken wieder thermisch recycelt und so zur Energiegewinnung genutzt.<sup>[9]</sup> Nur etwa 2 wt% wird für hochwertige Anwendungen wie zum Beispiel Biomaterialien, Verbundwerkstoffe oder Chemikalien genutzt.<sup>[9]</sup> In der Literatur werden bereits eine Vielzahl an Demonstratoren mit unterschiedlichen Anwendungen für die Verwendung von Lignin beschrieben, jedoch ist keiner davon marktreif oder wird in großen Mengen produziert und verkauft. Ein Grund hierfür ist, dass Lignin eine sehr komplexe Struktur- Eigenschaftsbeziehung aufweist. Viele der Eigenschaften des Lignins hängen von der Struktur des Materials ab, diese wird hingegen von unterschiedlichen Faktoren bestimmt, wie zum Beispiel von der Baumart oder dem Aufschlussverfahren, welches verwendet wird. Aus diesem Grund können sich verschiedene Lignine in ihren Eigenschaften stark untereinander unterscheiden. Auch die Wachstumsbedingungen des Baums können Einfluss auf die Eigenschaften nehmen. In dieser Arbeit soll unser Verständnis für diese Struktur- Eigenschaftsbeziehung des Lignins erweitert werden und wie diese z.B. durch Modifikation verändert werden können, um das Lignin für neue Anwendungen nutzbar zu machen.

Diese Arbeit fand im Rahmen des EU geförderten Projekts ValChem statt.

---

## 2. Stand der Forschung und Technik

---

### 2.1. Grundlagen des Lignins

#### 2.1.1. Aufbau und Struktur von Lignin

„Lignocellulose“ ist ein Gemisch aus Cellulose (35-83 % Trockengewicht), Hemicellulose (0-30 % Trockengewicht) und Lignin (1-43 % Trockengewicht), desweiteren können Xylose, Arabinose oder Tannin enthalten sein.<sup>[10]</sup> Lignocellulose ist das Strukturgerüst für Zellwände von Holzgewächsen, dessen Stabilität und Steife auf dem dreidimensionalen, aromatischen Netzwerk des Lignins beruht. Lignin umhüllt, zusammen mit Hemicellulose, die Cellulosefasern (siehe Abbildung 2-1).<sup>[11],[12]</sup> Je nach Holzart besteht 15 % bis 40 % der Trockenmasse aus Lignin.<sup>[11]</sup>

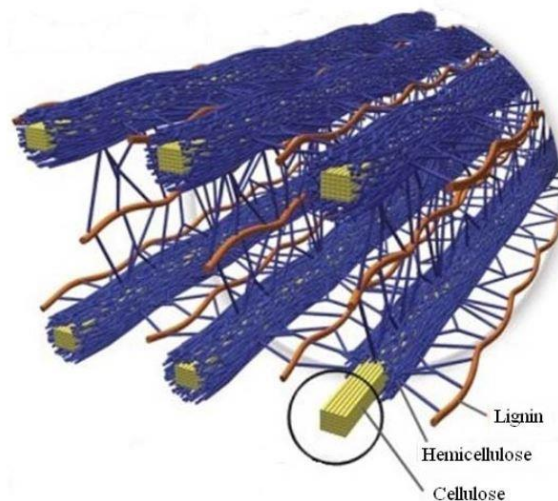


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau der Zellwand von Pflanzen: Die Cellulose-Fasern sind in eine Matrix aus Hemicellulose und Lignin eingespannt. (Abbildung entnommen aus [11], Copyright Erlaubnis durch den Verlag Elsevier)

Die genaue Struktur von Lignin ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt und variiert je nach Holzart. Lignin kann jedoch als hochmolekularer Abkömmling des Phenylpropan aufgefasset werden. Abhängig von der Holzart ist der Phenylring entweder nicht oder mit einer oder zwei Methoxygruppen sowie einer Propanseitenkette mit Hydroxygruppen substituiert. Hierbei werden drei Grundbausteine unterschieden: *p*-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol, welche in der Literatur als „Monolignole“ zu finden sind.<sup>[13]</sup> Coniferylalkohol und Sinapylalkohol werden auch als Guajacyl- und Syringyleinheit bezeichnet, da sie sich von den entsprechenden Benzaldehyden ableiten.

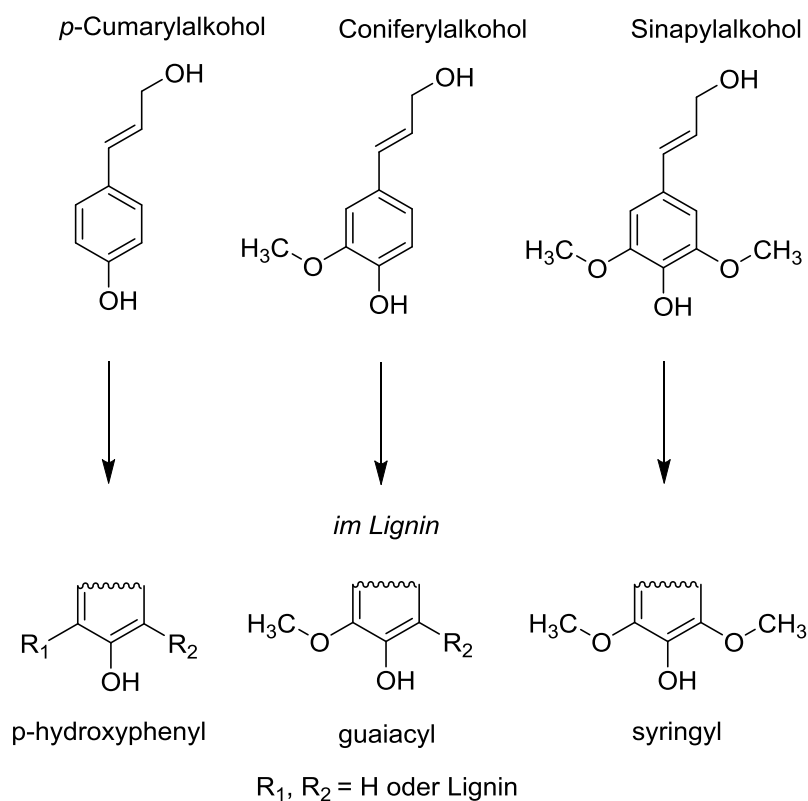


Abbildung 2-2: Struktur der drei Monomer- Bausteine (Monolignole) des Lignins und ihre Struktur im eingebauten Lignin.(frei nach <sup>[1]</sup>)

Das dreidimensionale Netzwerk des Lignins ist über verschiedene Bindungsarten miteinander verknüpft.<sup>[2]</sup> Die dominierende Verbindungsart (etwa 50 %) ist die  $\beta$ -O-4-Bindung.<sup>[14],[15]</sup> Neben dieser Bindungsart gibt es aber auch noch andere Arten der Verknüpfung, so kann z.B. die Ether- Bindung auch mit einem zum aromatischen Ring  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff oder eine direkte C-C- Bindung zwischen zwei Kohlenstoffen an Position 5 (5-5 Bindung) gebildet werden. In der folgenden Abbildung sind die charakteristischen Bindungsarten eines Softwood-Lignins zu sehen.<sup>[16]</sup>

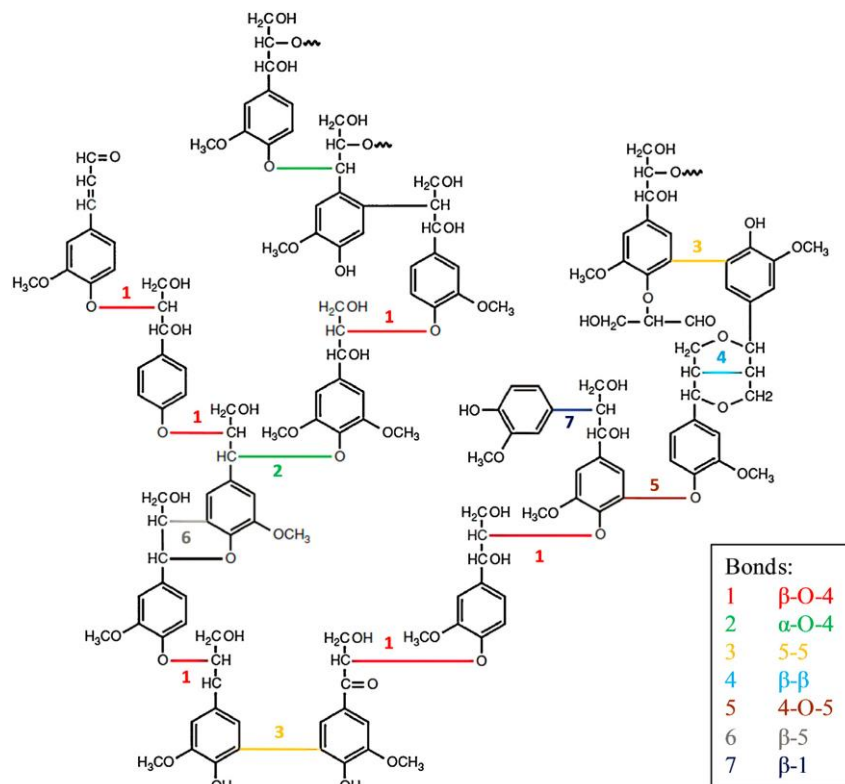
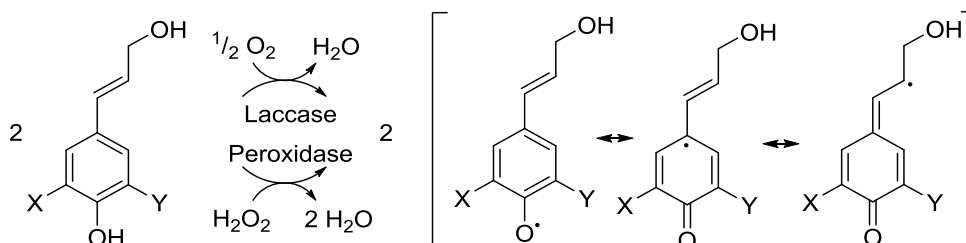


Abbildung 2-3: Beispielhafte Struktur vom Lignin und Verdeutlichung der im Material verwendeten chemischen Bindungen. (Abbildung entnommen aus [1], Copyright-Erlaubnis durch en Verlag Progress in Polymer Science)

Das Verhältnis der Monomereinheiten variiert je nach Pflanzenart. So ist bei Nadelhölzern hauptsächlich der Guajacyl- Typ zu finden, in Laubbäumen hingegen liegt eine Mischung aus Guajacyl- und Syringyl- Typen vor. Der dritten Monomer- Baustein, *p*-Coumarylalkohol, tritt hingegen hauptsächlich in Gräsern auf. Im Nadelholz liegt der Ligningehalt zwischen 27 % und 33 %, in Laubbäumen hingegen bei etwa 22 %.<sup>[17]</sup> Für Einjahrespflanzen wie Sisal oder Hanf kann der Ligningehalt jedoch auch deutlich unter 20 % liegen.<sup>[17]</sup>

In der Natur wird Lignin enzymatisch aufgebaut, hierbei wird der erste Coniferylalkohol *in vivo* aus Glucose synthetisiert.<sup>[18]</sup> Unter dem Einfluss des Enzyms Laccase beginnt die Polymerisation mit einer Dehydrierung (siehe Schema 2-1).<sup>[19]</sup>

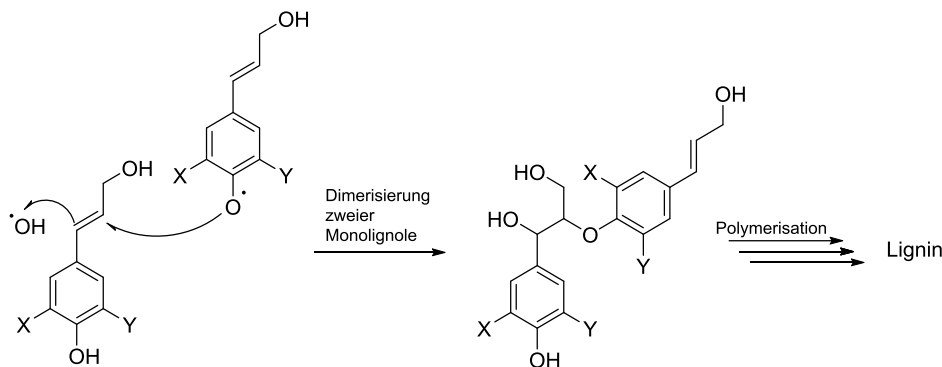


Schema 2-1: Enzymatische Radikalbildungsreaktion der Monolignole, wobei für X=Y=H Cumarylalkohol, X=OCH<sub>3</sub> und Y= H Coniferylalkohol und X=Y=OCH<sub>3</sub> Sinapylalkohol gilt. (frei nach <sup>[20]</sup>)



Das dabei nun entstehende Dehydroconiferylradikal kann durch seine mesomorphe Struktur weiterreagieren und so die charakteristische verzweigte und vernetzte Struktur des Lignins aufbauen.

Durch eine erneute Dehydrierung und Anlagerung der Radikale schreitet die Polymerisation fort, wie gezeigt in Schema 2-2.<sup>[15],[19]</sup>



Schema 2-2: Beispielhafte Darstellung einer Rekombination der Monolignolradikale, wobei X=Y=H Cumarylalkohol, X=OCH<sub>3</sub>, Y=H Coniferylalkohol und X=Y=OCH<sub>3</sub> Sinapylalkohol gilt und anschließende Bildung des Lignins, (frei nach <sup>[20]</sup>).

Lignin ist ein amorphes Material, welches sich wie ein Thermoplast verhält.<sup>[1]</sup> Damit besitzt es eine Glas temperatur, welche von dem Extraktionsprozess, der molaren Masse und der thermischen Vorbehandlung abhängig ist.<sup>[19]</sup> Goring *et al.* bestimmte als Erster eine Glas temperatur einer Ligninprobe, welche zwischen 127 °C und 277 °C lag.<sup>[21]</sup> Spätere Arbeiten zeigten Temperaturen von 90 °C bis 150 °C, abhängig von der Pflanzenspezies und dem Extraktionsprozess.<sup>[22]</sup>

### 2.1.2. Gewinnung von Lignin

Das Ziel der chemischen Aufarbeitungsverfahren ist es, Lignin von den Cellulosefasern abzutrennen und so einen geeigneten Zellstoff für die Herstellung von Papier und anderen verwandten Produkten gewinnen zu können.<sup>[23]</sup> Dabei wird Lignin als Nebenprodukt erhalten und in der Zellstoff- und Papierindustrie hauptsächlich als Brennstoff für die Energiegewinnung verwendet. Die während dem Kraft-Prozess anfallende Schwarzlauge (zwischen 35 % und 45 % Lignin) wird hierfür mit einem Verdampfer konzentriert und zur Erzeugung von Dampf und Elektrizität verbrannt.<sup>[24]</sup>

Nicht nur die botanische Herkunft des Lignins, sondern auch der Extraktionsprozess beeinflusst die Ligninstruktur, die Reinheit und die entsprechenden Eigenschaften, wie z.B. Löslichkeit, Hydrophobizität oder die molare Masse. Lignin kann in zwei Kategorien unterteilt werden: in schwefelfreie und schwefelhaltige Lignine. Schwefel ist hierbei für den entsprechenden

Extraktionsprozess für die Aufspaltung nötig. In Abbildung 2-4 sind die verschiedenen technischen Prozesse der Ligningewinnung schematisch dargestellt.

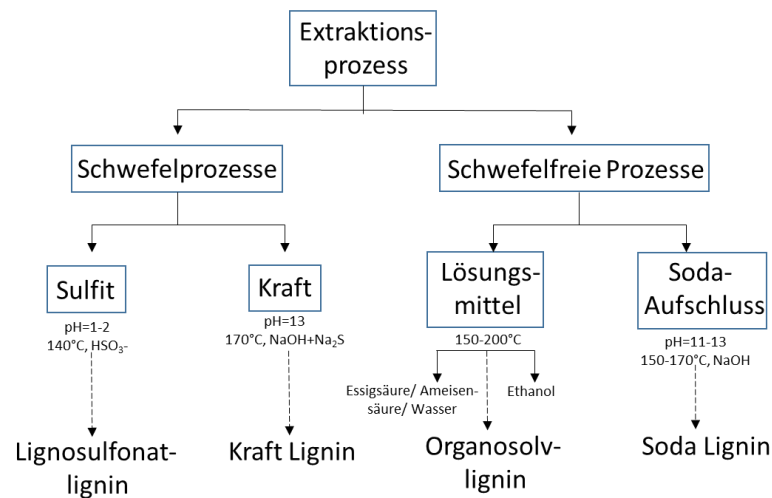


Abbildung 2-4: Verschiedene Extraktionsprozesse zur Separation von Lignin und die entsprechenden technischen Verfahren. (frei nach <sup>[1]</sup>)

Bei dem häufigsten verwendeten Aufschlussverfahren handelt es sich um den **Kraft-Aufschluss** oder auch Sulfat-Verfahren genannt, welcher unter basischen Bedingungen durchgeführt wird. Bei diesem Verfahren steht der Gewinn von Cellulosefasern aus Holz im Vordergrund. Das Holz wird mit Natriumhydroxid und Natriumsulfid behandelt, wodurch das Lignin in eine lösliche Form gebracht wird und als Salz, genauer als Ligninphenolat vorliegt. Das Natriumhydroxid und Natriumsulfid sind dafür verantwortlich, dass die Hydroxygruppen des Lignins deprotoniert werden und als Salz vorliegen. Es finden außerdem Umlagerungsreaktionen statt, wodurch das Lignin in kleinere Fragmente zerlegt wird, indem die Etherbindungen gespalten werden. Das somit erhaltene lösliche Ligninphenolat kann von der Cellulose in Form von Schwarzlauge abgetrennt werden.<sup>[1],[20],[25]</sup>

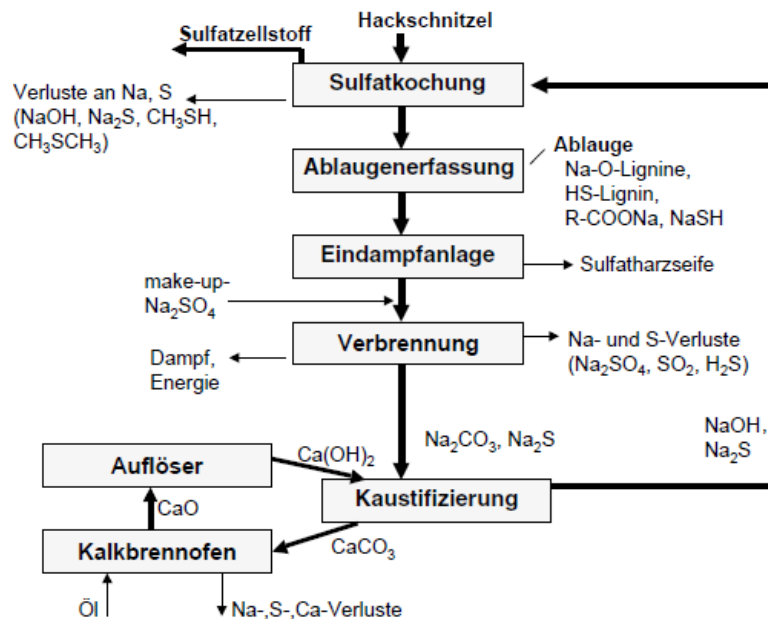


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Sulfataufschlusses.<sup>[26]</sup>

Ein weiteres Aufschlussverfahren zu Gewinnung von Lignin ist das **Organosolv-Verfahren**.<sup>[1],[25]</sup> Hierbei wird die Biomasse mit einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Essigsäure oder auch Ameisensäure, und Wasser bei 170-190 °C versetzt. Auf diese Weise wird ein Teil des Lignins und der Hemicellulose gelöst.<sup>[27]</sup> Hauptsächlich werden die Lignin-Kohlenhydratbindungen, sowie die  $\alpha$ -O-4'-Bindungen gespalten.<sup>[27]</sup> In geringen Anteilen werden bei diesem Vorgang auch die  $\beta$ -O-4'-Bindungen des Lignins gebrochen, sofern Lignin-Oligomere aus der Lignocellulose-Matrix freigesetzt werden.<sup>[27]</sup> Um das Lignin wieder zurückzugewinnen und von der Hemicellulose zu trennen, kann es entweder ausgefällt oder abgedampft bzw. destilliert werden.<sup>[27]</sup> Das Organosolv-Verfahren bietet einige Vorteile gegenüber dem Kraft-Aufschluss: da organische Lösemittel verwendet werden, können diese aufgrund ihrer niedrigen Siedepunkte zurückgewonnen werden. Dies führt dazu, dass die Abwässer weniger belastet werden und Energie gespart wird.<sup>[20]</sup> Bei diesem Verfahren werden außerdem keine Schwefelverbindungen benötigt, wodurch ein qualitativ hochwertigeres und reineres Ligninprodukt gewonnen werden kann.<sup>[25],[20]</sup>

Weitere Verfahren sind beispielsweise das Sulfit- Verfahren, Soda- Antrachinon- Verfahren, Organocell-Verfahren oder auch Alcell-Verfahren, welche nicht genauer erläutert werden, da in der hier vorliegenden Arbeit keine Lignine verwendet werden, die aus diesen Aufschlussverfahren gewonnen wurden.<sup>[25]</sup>

### 2.1.3. Modifizierung von Lignin

Um Lignin als Rohstoff für weitere Anwendungen nutzen zu können und es nicht nur zur Energiegewinnung zu verwenden, müssen gewisse Eigenschaften erfüllt sein.<sup>[28]</sup> Neben einer gleichbleibenden Qualität bei einem möglichst geringen Preis, sollte das Lignin jederzeit verfügbar sein. Die Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist für homogene Reaktionen wünschenswert, damit Modifikationen durch chemische Reaktionen ermöglicht werden können.<sup>[28]</sup>

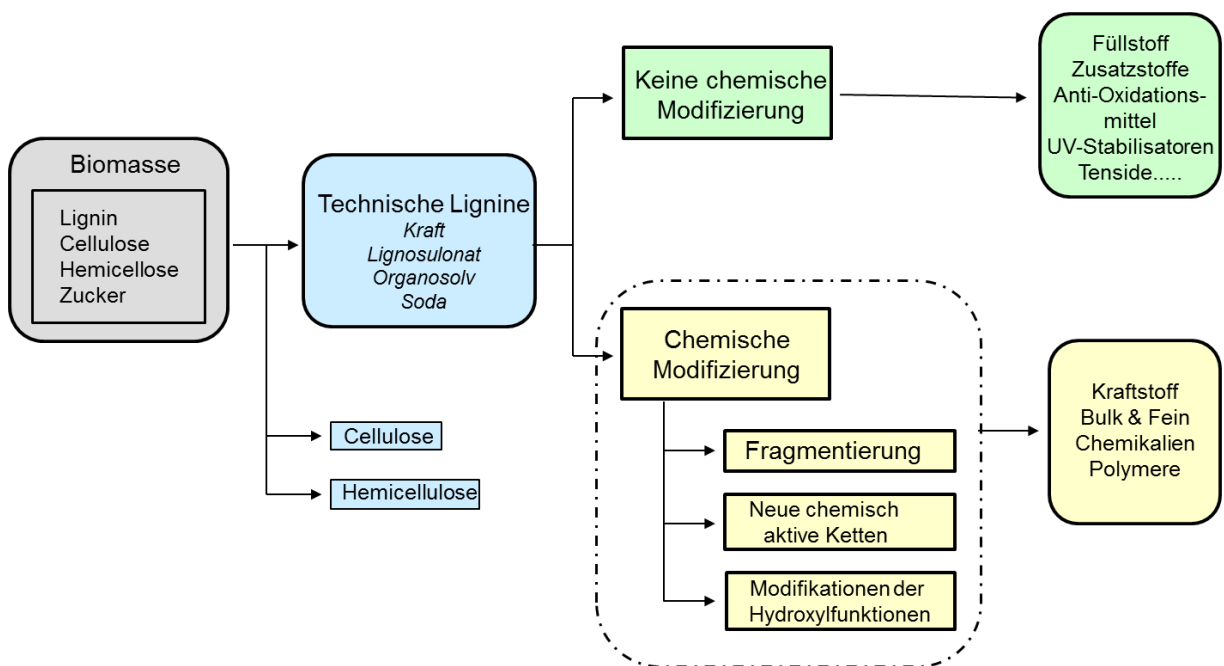


Abbildung 2-6: Wertschöpfungskette und Anwendungsmöglichkeiten von Lignin.

Durch die reaktiven Gruppen im Lignin gibt es viele Möglichkeiten, es in unterschiedlichen Anwendungen einzusetzen.<sup>[1]</sup> Die Hauptanwendungen von Lignin lassen sich in zwei Kategorien unterteilen: Es kann ohne chemische Modifikation als Naturprodukt eingesetzt oder chemisch modifiziert werden.<sup>[1]</sup> Das Naturprodukt wird direkt in eine Matrix eingearbeitet, um auf diese Weise neue oder verbesserte Eigenschaften der jeweiligen Produkte zu schaffen.<sup>[1]</sup> Die chemische Modifikation kann wiederum in drei Kategorien unterteilt werden: die Fragmentierung oder Lignindepolymerisierung, die Substitution funktioneller Gruppen und die Modifikation der Hydroxygruppen.<sup>[1]</sup>

Mit Hilfe der Fragmentierung, lässt sich Lignin als Ausgangsmaterial zur Herstellung von niedermolekularen Verbindungen nutzen, wie z. B. Vanillin, einfache oder hydroxylierte Aromaten, Chinone, Aldehyde, aliphatische Säuren und viele andere chemische Verbindungen.<sup>[29],[30]</sup> Eine große Anzahl an thermochemischen Umwandlungsmethoden wurde für die Depolymerisation entwickelt. Bekannte Verfahren sind unter anderem die

basenkatalysierte Depolymerisation, die Pyrolyse, die Vergasung oder auch die Lewis- Säure- katalysierte Solvolyse.<sup>[31],[32],[33]</sup>

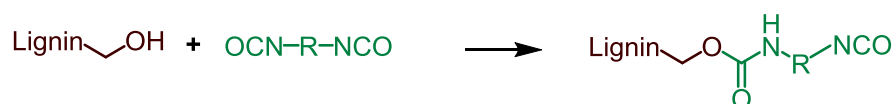
Bei der Synthese von neuen aktiven Seitengruppen geht es darum, die Funktionalität des Lignins mit anderen funktionellen Gruppen zu substituieren.<sup>[34]</sup> Die im Lignin enthaltenen Methoxy-, Hydroxy-, Carbonyl- und Carboxylgruppen sollen durch verschiedene Reaktionen verändert werden, damit sie neue funktionelle Gruppen enthalten.<sup>[1]</sup> Die Funktionalisierung kann mithilfe Nitrierung-, Aminierung-, Alkylierung-/ Dealkylierung-, Carboxylierung- oder Halogenierungsreaktionen stattfinden.<sup>[1]</sup>

Die dritte Kategorie befasst sich mit der Umsetzung der Hydroxygruppen. Lignin besitzt sowohl phenolische als auch aliphatische Hydroxygruppen an der C- $\alpha$ - und C- $\gamma$ - Position der Seitenkette.<sup>[1]</sup> Die phenolischen Seitenketten sind die reaktiveren funktionellen Gruppen und haben einen signifikanten Effekt auf die chemische Reaktivität des Materials. Diese Art der Modifikation resultiert in der Bildung von Lignin-Polyol-Derivaten.<sup>[1]</sup> Nach den Reaktionen, wie z.B. Veresterung, Veretherung oder die Umsetzung mit Isocyanaten, liegt ein Großteil der phenolischen Hydroxygruppen als aliphatische Hydroxygruppen vor.

In der vorliegenden Arbeit werden drei verschiedene Modifikationen am Lignin durchgeführt. Zum einen werden die Hydroxygruppen durch die Reaktion mit einem Diisocyanat umgesetzt und mit Hilfe der Mannich Reaktion Aminfunktionalitäten eingebaut werden. Desweiteren werden durch die Hydroxymethylierung die Anzahl der Hydroxygruppen erhöht. Im Folgenden wird genauer auf diese drei Modifikationen genauer eingegangen.

#### 2.1.4. Isocyanatmodifizierung an Lignin

Lignine können mit Isocyanaten modifiziert werden, indem das Diisocyanat über eine Urethangruppe mit dem Lignin kovalent verknüpft und als funktionelle Gruppe eingeführt wird. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine nucleophile Addition.<sup>[1],[35]</sup> Die Hydroxygruppe des Nucleophils, in diesem Fall Lignin, greift nucleophil das elektrophile Carbonyl-Kohlenstoffatom des Diisocyanats an. Daraufhin folgt ein Protonenshift, wodurch die Urethanbrücke resultiert, die das Lignin und das Isocyanat kovalent miteinander verknüpft (siehe Schema 2-3).



Schema 2-3: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Modifizierung von Lignin mit einem Diisocyanat.

Durch die Modifikation entsteht ein, im Vergleich zum Lignin, reaktiveres Präpolymer.<sup>[35]</sup> Die phenolischen Hydroxygruppen des Lignins sind auf Grund der sterischen Hinderung, sowie des aciden Charakters weniger reaktiv als die aliphatischen Hydroxygruppen des Polyols.<sup>[36],[37]</sup> Bei

---

der Synthese von ligninbasierten Polyurethanen können zwei verschiedene Ansätze verfolgt werden.<sup>[27]</sup> Der erste Ansatz ist eine einstufige Reaktion, bei der Diisocyanat und ein weiteres Polyol als Comonomere zugegeben werden.<sup>[27]</sup> Der zweite Ansatz ist eine zweistufige Reaktion, wobei die Herstellung eines Präpolymers unter Verwendung von Diisocyanat zusammen mit einem Polyol den ersten Schritt darstellt, der zweite Schritt ist anschließend die Polymerisation von Lignin als Kettenverlängerer mit dem Präpolymer.<sup>[1],[27],[38]</sup> Im ersten Ansatz wird Lignin ohne weitere chemische Modifikation direkt in Kombination mit Isocyanat und Polyolen eingesetzt, um Polyurethan auf Ligninbasis herzustellen. Als Beispiel kann hier die Reaktion von Lignin mit 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und PEG genannt werden.<sup>[1],[27],[39]</sup> Ein Beispiel für den zweiten Ansatz ist die Bildung von Präpolymeren mit hydroxyterminiertem Polybutadien und 2,4-Toluoldiisocyanat, die anschließend mit Lignin zu einem Polyurethan umgesetzt werden.<sup>[27],[40],[41]</sup>

*Chauhan et al.* befasste sich in weiteren Arbeiten mit der Modifizierung von Lignin mit Isocyanaten. Sie haben in Ihrer Arbeit Lignin mit Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) umgesetzt und so über Urethanbrücken miteinander verknüpft.<sup>[35]</sup> Während der Reaktion wurde der Isocyanatgehalt des noch nicht umgesetzten Isocyanats detektiert und auf diese Weise Rückschlüsse auf die Reaktion des Isocyanats mit dem Lignin gezogen. Hierbei wurde eine Abnahme des Isocyanatgehalts in der Reaktionslösung von 31 % auf 9 % beobachtet. Das auf diese Weise funktionalisierte Lignin wurde weder isoliert noch aufgereinigt, sondern mit einem Isocyanatpräpolymer weiter zu Polymerblends umgesetzt. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass durch die Modifizierung eine verbesserte Phasenmischbarkeit erzielt werden konnte.<sup>[35]</sup>

*Duong et al.* führten ebenfalls die Funktionalisierung von extrahierten Kraft-Lignin mit MDI *in situ* durch.<sup>[42]</sup> Hierbei wurde das funktionalisierte Lignin jedoch aufgearbeitet indem es einige Male mit Aceton/Wasser gewaschen und anschließend gefriergetrocknet wurde. Das funktionalisierte Lignin wurde dabei erstmals genauer auf seine Funktionalisierung, thermische Stabilität usw. untersucht. *Duong* konnte zeigen, dass die erfolgreiche Herstellung des thermoplastischen Polymers auf Ligninbasis zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität durch die Urethanbindung führt. Dies ist auf die niedrige Bindungsdissoziationsenergie der Hydroxygruppen im Gegensatz zu der Urethanbindung zurückzuführen.<sup>[42]</sup>

In der Arbeit von *C.A. Cateto* wurde die Bildung von Polyurethanen auf Ligninbasis mit der Hilfe von FT-IR-ATR überwacht und die Kinetik nach einem globalen Modell zweiter Ordnung analysiert (siehe Abbildung 2-7).<sup>[43]</sup> Das verwendete chemische System bestand aus 4,4-Methylen-Diphenyldiisocyanat (MDI), Polycaprolacton (PCL) drei verschiedener durchschnittlicher Molekulargewichte (400 g/mol, 750 g/mol und 1000 g/mol) und zwei Lignin (L)-Proben (Alcell (A) und Indulin AT (IAT)), die mit unterschiedlichen

Gewichtsanteilen (10 %, 15 %, 20 % und 25 %) in das Polyolgemisch eingebaut waren.<sup>[43]</sup> Die Polymerisationsreaktion wurde hierbei in großen Ansätzen und ohne Katalysator durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Isocyanatumsatzung mit zunehmendem Ligningehalt und PCL-Molekulargewicht abnimmt. Darüber hinaus führte die Indulin AT-Serie zu niedrigeren Isocyanatgehalten im Vergleich zu den Ergebnissen mit Alcell Lignin. Die Verwendung eines Modells der zweiten Ordnung zeigte sich abhängig von Lignintyp und -gehalt sowie vom PCL-Molekulargewicht. Es wurde für das untersuchte System festgestellt, dass dieses Modell für niedrige Ligningehalte besser geeignet ist.<sup>[43]</sup>

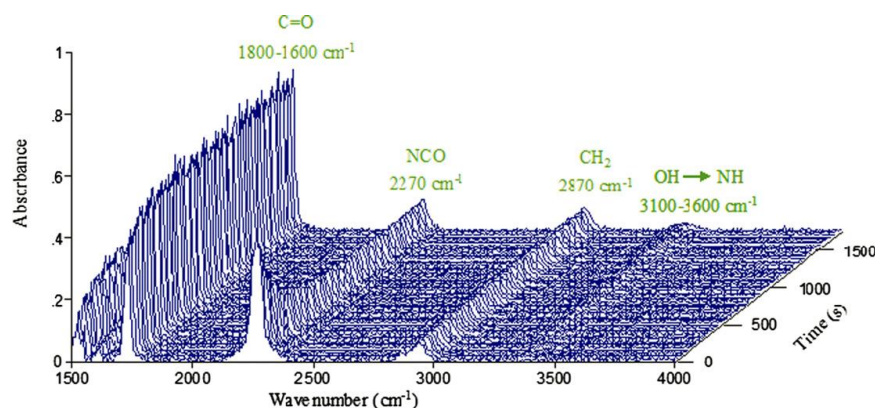
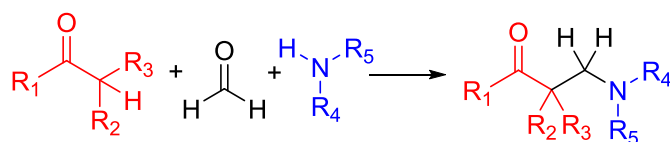


Abbildung 2-7: Dreidimensionale Darstellung der Absorption im Verhältnis zur Wellenzahl zur Zeit für den Bereich 1500-4000 cm<sup>-1</sup>. Es werden die ungefähren Zuordnungen der wichtigsten Bänder aufgezeigt. (Abbildung entnommen aus [43], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Elsevier)

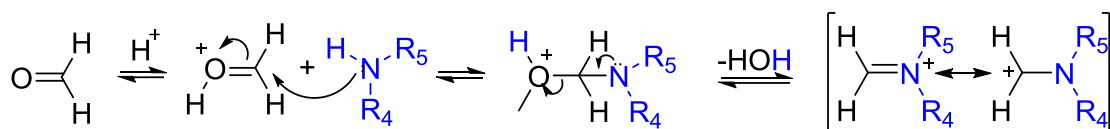
### 2.1.5. Mannich- Reaktion an Lignin

Die Aminierung von Lignin ist über verschiedene Synthesewege möglich. Die klassische Route über die *Mannich*-Reaktion, benannt nach dem Chemiker *Carl Mannich*, beschreibt im Allgemeinen die Kondensationsreaktion einer CH-aciden Komponente mit Formaldehyd und einer Amin-Komponente unter Entstehung einer Mannich-Base.<sup>[34],[44]</sup> Das allgemeine Reaktionsschema ist in Schema 2-4 gezeigt.<sup>[45]</sup>



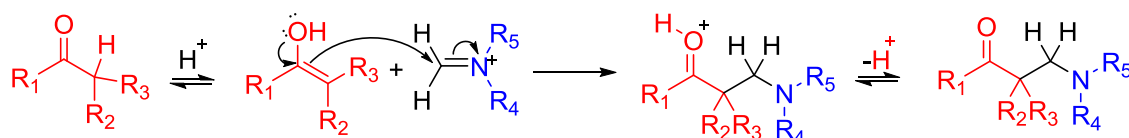
Schema 2-4: Allgemeines Schema zur Aminierung von Lignin mit Hilfe der *Mannich*-Reaktion.

Die *Mannich*-Reaktion kann unter sauren und basischen Bedingungen stattfinden, wobei saure Bedingungen häufiger verwendet werden. Die Reaktion besteht aus zwei Teilschritten. Unter sauren Bedingungen wird im ersten Schritt aus dem Amin und Formaldehyd nach Schema 2-5 das elektrophile Iminiumion gebildet. Als Amine lassen sich Ammoniak, aber auch prinzipiell alle primären und sekundären Amine verwenden.<sup>[45]</sup>



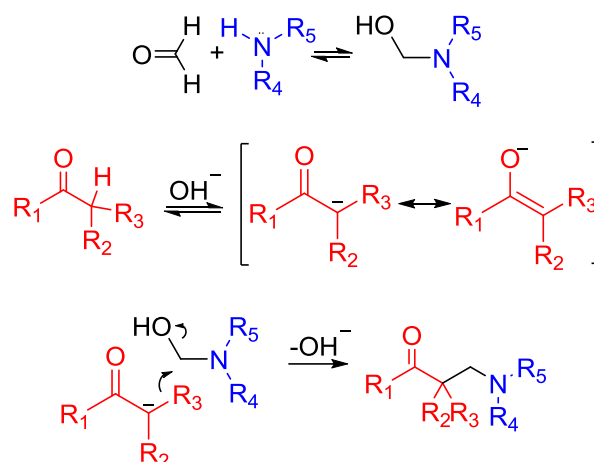
Schema 2-5: Bildung des elektrophilen Iminiums bei der *Mannich*-Reaktion.

Im zweiten Schritt reagiert das Iminium mit der enolisierten CH-aciden Komponente zur *Mannich*-Base (Schema 2-6).<sup>[45]</sup>



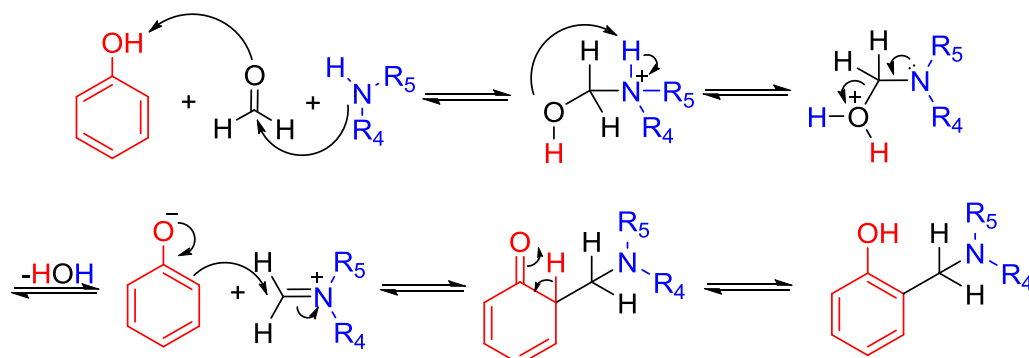
Schema 2-6: Bildung der *Mannich*-Base aus der CH-aciden Komponente und dem Iminiumion.

Unter basischen Bedingungen erfolgt eine Deprotonierung des Protons der CH-aciden Komponente. Der Mechanismus ist in Schema 2-7 dargestellt.<sup>[46]</sup>



Schema 2-7: Reaktionsmechanismus der Mannich-Reaktion unter basischen Bedingungen.

Die Aminoalkylierung von Phenolen wird *Betti*-Reaktion genannt und ist ein Spezialfall der *Mannich*-Reaktion. In Schema 2-8 ist der Mechanismus der *Betti*-Reaktion dargestellt.

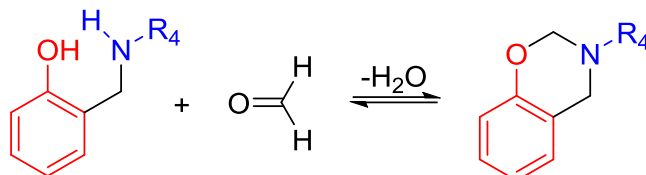


Schema 2-8: Mechanismus der Betti-Reaktion an Phenolen.



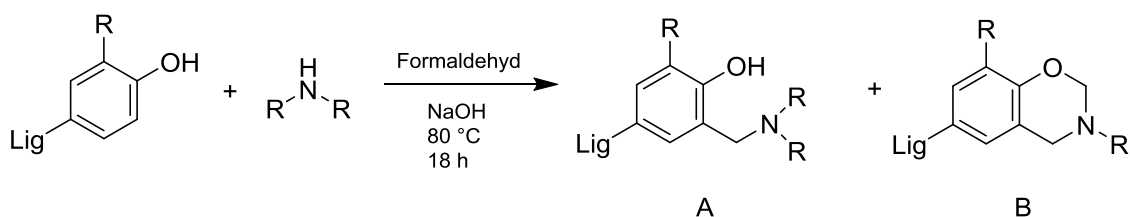
Auf Grund der Mesomeriestabilisierung des phenolischen Systems ist ein Angriff nur in *ortho*-Position zur Hydroxygruppe möglich (da die *para*-Position bereits besetzt ist). Die Aminierung ist folglich an einem *p*-Hydroxyphenyl am wahrscheinlichsten, da beide *ortho*-Positionen vakant sind. Im Gegensatz dazu ist eine Aminierung an Syringyl nicht möglich.<sup>[44]</sup>

Handelt es sich bei R<sub>4</sub> oder R<sub>5</sub> um ein Proton, kann durch Reaktion mit einem weiteren Formaldehyd-Molekül ein Ringschluss erfolgen (siehe Schema 2-9).<sup>[47]</sup>



Schema 2-9: Reaktion der *Betti*-Base mit Formaldehyd.

Schema 2-10 zeigt die Mannich-Reaktion des Lignins zu den zwei möglichen Produkten A und B.



Schema 2-10: *Mannich*-Reaktion des Lignins mit Aminen zu zwei möglichen Produkten A und B.

Neben der Mannich-Reaktion existiert noch eine Vielzahl weiterer Mechanismen zur Aminierung von Lignin.<sup>[48],[49],[50]</sup> *Xin et al.* postulieren beispielsweise eine Zwei-Schritt Synthese ohne Verwendung von Formaldehyd, bei der Lignin zunächst oxidiert und anschließend reaktiv aminiert wird.<sup>[50]</sup> Gegenüber der Mannich-Reaktion besitzen diese Synthesewege den Vorteil, dass keine tertiären Amine gebildet werden.

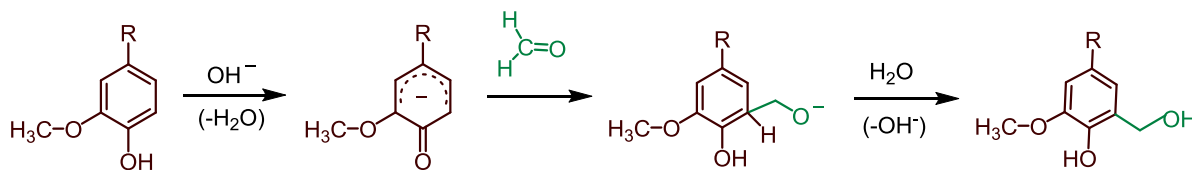
In einer Studie von *Matsushita et al.* wird die Aminierung von Lignin in Gegenwart von Diethylamin und Formaldehyd unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt.<sup>[51]</sup> Als Modellverbindung wurde 1-Guayacyl-1-*p*-hydroxyphenylethan ausgewählt um auf diese Art die chemische Reaktivität von Lignin gegenüber einer Mannich-Reaktion zu verdeutlichen. Es konnten vier verschiedenen Verbindungen durch die Reaktion hergestellt und isoliert werden.<sup>[51]</sup> Die Mannich-Reaktionsprodukte werden für verschiedene Anwendungen eingesetzt. Zum Beispiel nutzten *Yue et al.* aminierte Lignin für die Verbesserung der grenzflächenmechanischen Leistung von PVC/Holzmehl-Verbundwerkstoffen durch Erhöhung der Grenzflächenbindung der Polymermatrix mit dem aminierte Lignin.<sup>[52]</sup> So konnten Maximalwerte für Zug- und Schlagfestigkeit des Verbundes für Holzmehl, das mit 2 wt%

Ligninamin behandelt wurde, erreicht werden. Außerdem wurde die Wasseraufnahme des Verbundwerkstoffs durch die Aminierung des Lignins deutlich gesenkt.<sup>[52]</sup>

Der Einsatz von Enzymen (genau Laccasen) wurde untersucht, um die Kopplung von langen Alkylketten an Ligninverbindungen zu vermitteln.<sup>[53]</sup> Zwei langkettige Alkylamine (Dodecylamin und Dihexylamin) wurden mit dieser Methode erfolgreich auf die Lignin-Modellverbindung aufgepfropft, um die Hydrophobie des Lignocellulosematerials zu erhöhen, was zu einer 54 % bzw. 84 % höheren Hydrophobie der beiden Alkylamine führte.<sup>[53]</sup>

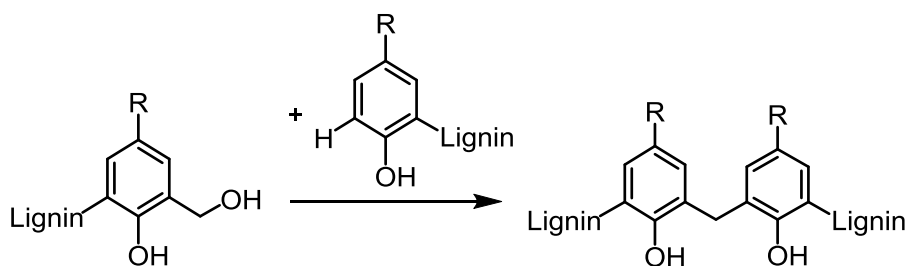
## 2.2. Hydroxymethylierung an Lignin

Für eine bessere Reaktivität des Lignins ist eine weitere denkbare Möglichkeit die Erhöhung der OH-Zahl, hierfür wird die Hydroxymethylierung der Aromaten angewendet.<sup>[54],[55]</sup> Der Mechanismus der Hydroxymethylierung basiert auf dem nucleophilen Angriff eines Formaldehydmoleküls auf freie ortho-Gruppen der Aromaten im Lignin. Die so entstehenden Hydroxygruppen sind durch ein Kohlenstoffatom vom aromatischen System getrennt. In Schema 2-11 ist der Reaktionsmechanismus abgebildet.



Schema 2-11: Allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroxymethylierung an Lignin.<sup>[56]</sup>

Aufgrund der Mesomeriestabilisierung in der *ortho*-Position, ist hier eine Substitution zu erwarten, wohingegen eine Substitution an den freien *meta*-Positionen unwahrscheinlich ist.<sup>[55]</sup> Neben der gewünschten Hydroxymethylierung, tritt allerdings noch eine weitere Reaktion auf. Diese Nebenreaktion führt zur Kondensation von zwei Ligninmolekülen. Der Mechanismus der Nebenreaktion ist in Schema 2-12 abgebildet.<sup>[55]</sup>



Schema 2-12: Mechanismus der Nebenreaktion bei der Hydroxymethylierung an Lignin.

---

Bei diesen Kondensationsreaktionen verbinden sich die getrennten Ligninmoleküle, wodurch das Molekulargewicht erhöht wird. Dies kann zu Änderungen der Löslichkeit und weiteren Eigenschaften des Lignins führen.

Die Reaktion der Hydroxymethylierung wurde bereits in vergangenen Jahren von den Arbeitsgruppen um *Malutan* und *Benar* verwendet, um Modifikationen am Lignin vorzunehmen.<sup>[55],[54]</sup> Die Arbeitsgruppe um *Malutan* hydroxymethylierte Lignin drei unterschiedlicher Quellen mit NaOH und Formaldehyd um herauszufinden, nach welcher Reaktionszeit das gesamte Formaldehyd aufgebraucht war.<sup>[54]</sup> In der Veröffentlichung von *Benar et al.* war das Ziel ebenfalls eine Hydroxymethylierung mit Formaldehyd durchzuführen und die Ergebnisse mit IR-Spektroskopie zu bestätigen.<sup>[55]</sup> Eine weitere Arbeit, die sich mit der Hydroxymethylierung von Lignin beschäftigt, ist die Charakterisierung von Stroh-Lignin der Arbeitsgruppe *Ungureanu* aus dem Jahre 2009.<sup>[57]</sup> Alle Publikationen zeigen, dass es möglich ist, durch die basische Reaktion mit Formaldehyd, eine Erhöhung der OH-Zahl herbeizuführen. In einer weiteren Veröffentlichung wurde hydroxymethyliertes Lignin als Ersatz für 40 wt% Phenol in der PF-Harzsynthese verwendet, was einen formulierten Klebstoff mit niedrigem freien Formaldehydgehalt und einer zufriedenstellenden Bindungsstärke ergibt.<sup>[58]</sup>

*Ouyang et al.* haben in ihrer Arbeit Soda-Lignin durch Oxidation, Hydroxymethylierung und Sulfonierung mit Hilfe von Mikrowellenbestrahlung in sulfoniertes Lignin umgewandelt.<sup>[59]</sup> Eine optimale Mikrowellenbestrahlungszeit verringert nicht nur die Molekülgröße, sondern auch die intrinsische Viskosität von hydroxymethyliertem Lignin. Daher führt die Oxidation und die Hydroxymethylierung unter Mikrowellenbestrahlung zu einer Erhöhung der Reaktivität für die anschließende Sulfonierung.<sup>[59]</sup>

In der Publikation von *Gilca et al.* wird die Hydroxymethylierung verwendet mit dem Ziel Nanopartikel zu erhalten.<sup>[60]</sup> Durch mathematische Modellierung wurden optimale Reaktionsbedingungen für die Synthese der gewünschten Nanopartikel ermittelt. Um die besten Bedingungen zu finden, wurden drei Reaktionsparameter variiert: das Verhältnis von Lignin/Aldehyd, der pH-Wert und die Temperatur. Die durch die Hydroxymethylierungsreaktion erhaltenen Modifikationen wurden durch FT-IR-Spektroskopie, GPC-Chromatographie und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bestätigt.<sup>[60]</sup>

*Kaur et al.* modifizierten Lignin aus Zuckerrohr-Bagasse durch Acetylierung, Epoxidierung und Hydroxymethylierung.<sup>[61]</sup> Hierbei wurden die Modifikationen durch FT-IR, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR charakterisiert. Die optimalen Reaktionszeiten für die Epoxidierung und Hydroxymethylierung lagen bei 3 h.<sup>[61]</sup>

*Capraru et al.* hatten in ihrer Arbeit als Ziel die Synthese, sowie die chemische und spektrale Charakterisierung von Ligninen aus einjährigen Pflanzen (Lignin aus Weizenstroh und aus

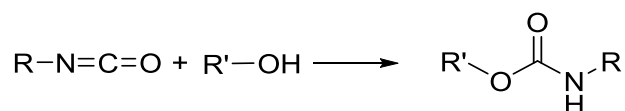
Gras), die in alkalischer Umgebung durch Hydroxymethylierung mit Formaldehyd modifiziert wurden.<sup>[62]</sup> Hierbei wurde die Reaktivität der beiden Ligninarten bei zwei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten untersucht. Als Ergebnis fanden sie heraus, dass Lignin aus Gras die höchste Reaktivität aufwies. Die Verwendung von Spektrotechniken wie FT-IR, UV-VIS, Fluoreszenz und <sup>1</sup>H-NMR ermöglichte es, die Funktionsänderungen, die in Folge der Hydroxymethylierung auftreten, zu untersuchen.<sup>[62]</sup>

In der Arbeit von *Taverna et al.* wurden Natriumlignosulfonat, Kraft Lignin und Organosolv Lignin physikalisch-chemisch charakterisiert und durch Hydroxymethylierung aktiviert.<sup>[63]</sup> Die Charakterisierung der untersuchten Lignine zeigte, dass Organosolv Lignin das reinste und umweltfreundlichste ist, da es den niedrigsten Aschen-, Zucker- und S-Gehalt aufweist. Kraft Lignin ist wegen seiner hohen Menge an phenolischen Strukturen mit freien Stellen vom Typ Guaiacyl das reaktionsfähigste Lignin. Natriumlignosulfonat hingegen ist das einzige in Wasser lösliche Lignin bei pH<11. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass alle Lignine thermisch stabil sind. Reaktive aromatische Wasserstoffatome wurden durch die Messung des Gehalts an phenolischen Hydroxygruppen mittels UV-Vis-Spektroskopie quantifiziert. Die Aktivierung der Lignine wird unter anderem durch die Art des Lignins beeinflusst, aber auch durch das Verhältnis von Formaldehyd zu Lignin, durch den pH-Wert und durch die Temperatur. Alle Lignine eignen sich als Substituent von Phenol in Phenolharzen, jedoch ist Natriumlignosulfonat aufgrund seiner Löslichkeit in Wassers am besten geeignet.<sup>[63]</sup>

*Chen et al.* stellten in ihrer Arbeit Natriumhydroxymethylignosulfonat (NaHLS) durch die Hydroxymethylierung von Natriumlignosulfonat (NaLS) mit Formaldehyd her.<sup>[64]</sup> NaLS und NaHLS wurden mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) und Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Anhand der Ergebnisse ist zu sehen, dass NaHLS aber auch NaLS als Niedertemperaturverdicker, Hochtemperaturverdünner und Filtrationsverlustkontrollmittel eingesetzt werden können. Es zeigte sich, dass NaHLS unter allen Bedingungen, vor allem bei höheren Temperaturen, effektiver als NaLS ist.<sup>[64]</sup>

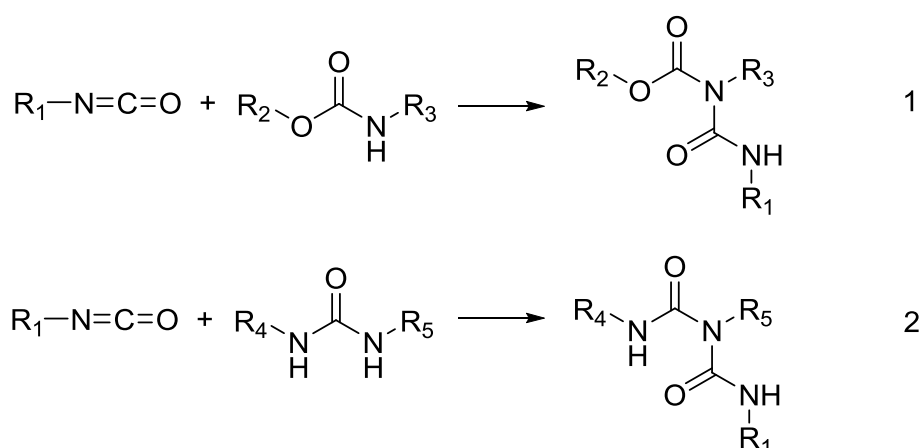
### 2.3. Grundlagen der Polyurethanchemie

Polyurethane werden prinzipiell aus Polyolen und Isocyanaten in einer Polyadditionsreaktion hergestellt. Die Eigenschaften der Polyurethane können stark variieren, entsprechend vielfältig sind auch die Anwendungsmöglichkeiten.<sup>[65, 66]</sup> Eine schematische Darstellung der Reaktion ist in gezeigt in Schema 2-13.



Schema 2-13: Additionsreaktion eines Isocyanates mit einem Polyol zu Urethan unter Wasserstoffumlagerung.<sup>[67]</sup>

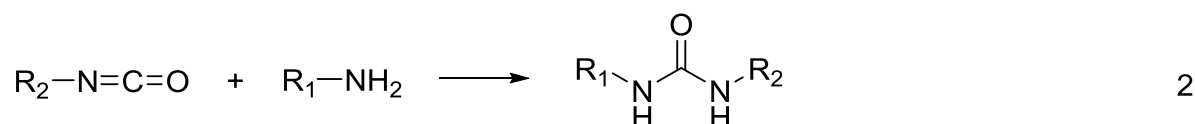
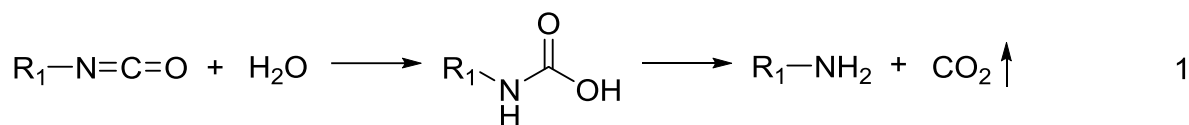
Polyurethane können durch die zweiteilige Struktur aus Polyol und Isocyanat prinzipiell als Blockpolymere aufgefasst werden, die aus weichen und harten Segmenten aufgebaut sind. Die weichen Abschnitte entstehen vornehmlich aus flexiblen, linearen Polyester und Polyethergruppen innerhalb der Polyol-Komponente. Im Gegensatz dazu resultieren die harten Segmente aus relativ steifen Einheiten wie Aromaten und Urethanbindungen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.<sup>[68]</sup> Die Struktur der Edukte ist damit ebenso maßgeblich.<sup>[69]</sup> Je nachdem welcher Anteil dominiert, können harte Materialien oder flexible Elastomere entstehen.<sup>[70]</sup> Ein wichtiger Parameter ist hierbei das Verhältnis der funktionellen Gruppen. Bei einem Verhältnis von  $\text{NCO}/\text{OH} \leq 1$  werden primär Urethan-Verbindungen beobachtet, während bei Verhältnissen von  $\text{NCO}/\text{OH} > 1$  reagiert das überschüssige Isocyanat mit Urethan zu Allophanaten reagieren. Bei Anwesenheit von Harnstoff, welcher möglicherweise in einer Nebenreaktion durch Wasser entstanden ist, reagiert es zu Biuret (Schema 2-14). Mit steigendem NCO-Gehalt resultieren somit stärker vernetzte Strukturen innerhalb des Polyurethan-Systems.<sup>[71]</sup>



Schema 2-14: Die Reaktion von Isocyanat mit Urethan zu Allophanat (1), sowie die Reaktion mit Harnstoff zu Biuret (2).<sup>[67]</sup>

Weitere Vernetzungen können zudem durch eine Reihe von Nebenreaktion erfolgen. Bei Anwesenheit von Wasser, beispielsweise durch hohe Luftfeuchtigkeit, zerfällt das Isocyanat über die Reaktionsstufe der instabilen Carbaminsäure in ein primäres Amin und Kohlenstoffdioxid (Schema 2-15, (1)). Das Kohlenstoffdioxid wirkt als Treibmittel und kann für Poren im Polyurethan-Material sorgen. Je nach Anwendung kann dieser Effekt erwünscht (PU-Schäume) oder unerwünscht (PU-Filme) sein. In einer weiteren Reaktion kann das entstanden primäre Amin mit Isocyanat zu Harnstoff reagieren (Schema 2-15, (2)) und somit einen weiteren Verknüpfungspunkt darstellen.<sup>[67]</sup> Des Weiteren sind noch Oligomerisierungsreaktionen des Isocyanates möglich. Da diese allerdings erst bei hohen

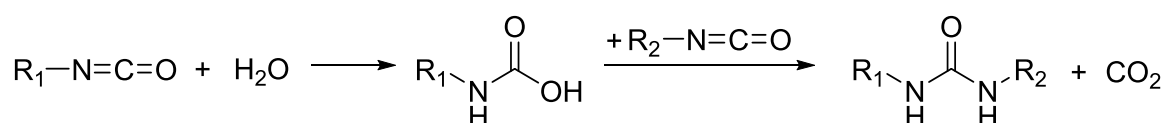
Temperaturen oder unter Einsatz spezieller Katalysatoren auftreten, wird an dieser Stelle auf eine genauere Darstellung verzichtet.<sup>[69]</sup>



Schema 2-15: Reaktion des Isocyanates mit Wasser zu primären Aminen unter Decarboxylierung (1), sowie Reaktion mit Aminen zu Harnstoff (2).<sup>[67]</sup>

### 2.3.1. Polyurethan- Schäume

Eine besondere Form der Polyurethane sind die Polyurethanschäume. Hierbei wird durch die Zugabe von Wasser die Bildung von Kohlenstoffdioxid hervorgerufen und damit eine Schäumungsreaktion erzeugt (siehe Schema 2-16). Durch einen nucleophilen Angriff des Aminstickstoffes des Katalysators an das Stickstoffatom des Isocyanats kommt es zur Bildung von Harnstoffen. Mit Wasser reagiert Isocyanat ebenfalls über eine nucleophile Addition. Es entsteht zunächst die instabile Carbamidsäure, die unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid zu einem Amin zerfällt.<sup>[65]</sup> Das bei der Reaktion mit Wasser freiwerdende Kohlenstoffdioxid sorgt für ein Aufschäumen der Reaktionsmischung, weshalb Wasser oftmals als chemisches Treibmittel zur Bildung von Polyurethanschäumen zugesetzt wird.<sup>[65]</sup> Zur Beschleunigung der Reaktion werden Amine zugegeben.



Schema 2-16: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Bildung eines Polyurethanschaums durch die Reaktion von einer Isocyanatgruppe mit Wasser unter der Bildung von CO<sub>2</sub> als Treibgas zur Schaumbildung.

Die gebildeten Urethane und Harnstoffe können durch den aciden Wasserstoff an den Stickstoffatomen erneut mit Isocyanaten reagieren. Hierbei bilden sich Biurete und Allophanate.<sup>[65]</sup> Diese Reaktionen führen zu Vernetzungen innerhalb der Polymere.<sup>[65]</sup>

In den Schaumstoffen liegen feste und gasförmige Phasen in einem Zellgebilde nebeneinander vor.<sup>[72],[73]</sup> Beim Schäumungsprozess wird die Zeitspanne vom Vermischen der Komponenten bis zum Beginn des Vergrößerns des Volumens als Startzeit, die Zeit bis zum Beginn der Vernetzung als Abbindezeit und das Ende des Aufblähens als Steigzeit bezeichnet. Bei Zugabe

---

eines physikalischen Treibmittels verdampft dieses durch die entstehende Reaktionswärme der exothermen Reaktion und strömt aus dem Schaumstoff heraus. Strömt das physikalische Treibmittel zu schnell aus dem sich noch bildenden Schaumstoff heraus, wird keine ausreichend starke Vernetzung erreicht, dies kann zum Kollaps des Schaumes führen.<sup>[65]</sup>

Ein weiterer wichtiger Faktor zur Bildung eines gut vernetzten Schaumes ist die Kennzahl. Sie gibt das Verhältnis von Isocyanat- zu Hydroxygruppen an. Gleichung (1) zeigt die Formel zur Berechnung der Kennzahl.

$$\text{Kennzahl} = \frac{\text{Anzahl Isocyanatgruppen}}{\text{Anzahl Hydroxylgruppen}} * 100 \quad (1)$$

Bei einer Kennzahl unter 100 liegt ein Überschuss an Hydroxygruppen vor. Liegt ein Überschuss an Isocyanat vor, wird eine Kennzahl von über 100 erreicht. Bei Kennzahlen über 100 kommt es zudem zu einer stärkeren Vernetzung, da gebildete Urethan- und Harnstoffgruppen mit dem Überschüssigen Isocyanat nach Schema 2-14 zu Biureten und Allophanaten reagieren.

PU-Schäume werden unterschieden zwischen Hart- und Weichschaumstoffen, die sich in ihrer Zellstruktur und ihrer mechanischen Stabilität unterscheiden.<sup>[65]</sup> Weichschaumstoffe besitzen durchbrochene Zellwände, welche als offenzellig bezeichnet wird. Hierbei kann ein Austausch zwischen dem Gas in den Zellen und der Luft stattfinden. Bei Hartschaumstoffen ist das Zellgas in den Poren eingeschlossen und ein Austausch mit der Luft findet nicht statt.

Durch den Einsatz von schlecht wärmeleitenden Treibmitteln, die in den Zellen eingeschlossen werden, kann die Wärmeleitfähigkeit des gesamten Schaumstoffes herabgesetzt werden. In PU-Hartschaumstoffen werden für eine bessere Vernetzung bevorzugt kurzkettige und höher funktionalisierte Polyole und MDI eingesetzt.

### **2.3.2. Lignin in Polyurethanen**

#### **Unmodifiziertes Lignin in Polyurethanen**

In der Literatur sind einige Arbeiten beschreiben in denen Lignin als biobasiertes Polyol für Polyurethan- Schäume als Alternative zu Erdöl- basierten Polyolen verwendet wird.<sup>[74],[75],[71]</sup> Es hat sich gezeigt, dass Lignin einen positiven Effekt auf die Eigenschaften des Schaums haben kann. So kann zum Beispiel die Entzündbarkeit der Schäume herabgesetzt werden oder es dient zur thermischen Isolierung.<sup>[76]</sup> Durch den Einsatz von unmodifiziertem Lignin können somit die thermischen und mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden, da Lignin hier als Kettenverlängerer und Vernetzer dient. Es hat sich jedoch auch gezeigt, dass Lignin- basierte Polyole in Kombination mit Erdöl- basierten Polyolen verwendet werden müssen, da ansonsten keine geeignete Viskosität erlangt werden kann. Des Weiteren wurde in der Literatur auch gezeigt, dass durch das Einarbeiten von Lignin in PU- Schäume, die Bioabbaubarkeit im

---

Vergleich zu herkömmlichen Schäumen verbessert werden kann.<sup>[43],[77]</sup> Lignin wird in der Polyurethanchemie hauptsächlich als Polyolersatz verwendet. Durch die hohe Anzahl an aliphatischen und aromatischen Hydroxygruppen im Lignin ist es als sehr gute Alternative zu kommerziellen Polyolen geeignet.<sup>[78],[79],[80],[81],[82]</sup> Durch das hohe Molekulargewicht von Lignin und die damit verbundene erhöhte Viskosität, ist die Handhabung und das Arbeiten mit Lignin jedoch herausfordernd. Durch die komplexe und sterisch anspruchsvolle Struktur, ist die Zugänglichkeit zu allen reaktiven Zentren des Lignins nicht gegeben und die Reaktivität sinkt.<sup>[83]</sup> Aus diesem Grund wurden verschiedene Verfahren entwickelt um dennoch einen guten Einbau des Lignins zu erhalten. Eine Möglichkeit ist die Depolymerisation des Lignins durch Hydrolyse um auf diese Weise das Molekulargewicht abzusenken.<sup>[84]</sup> Eine weitere Möglichkeit für einen besseren Einbau ist die Verflüssigung des Lignins unter hoher Temperatur und hohem Druck. Diese Methode benötigt jedoch sehr viel Energie und resultiert in einer sehr geringen Ausbeute.<sup>[83]</sup> Als Alternative zu Verflüssigung wird die komplette Auflösung in einem kompatiblen Lösungsmittel angewendet. Lignin wird hierfür zum Beispiel in Polyethylenglykol (PEG) vollständig gelöst und anschließend mit höherer Homogenität in den PU- Schaum eingearbeitet. Dieses System funktioniert wie ein Polymerblend: Lignin dient hier als hartes Segment und PEG als weiches.<sup>[83]</sup> Eine weitere Möglichkeit für eine bessere Einarbeitung des Lignins stellt die Demethylierung dar. Hierbei wird durch die Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure die Hydroxylzahl durch das Entfernen von Methoxygruppen an den phenolischen Ringen erhöht.<sup>[85]</sup> Auch mit Hilfe der Oxypropylierung kann Lignin als Polyol verwendet werden. Hierbei wird Polypropylenoxid (PO) durch eine Copolymerisation mit Lignin als Kettenverlängerer eingesetzt.<sup>[86]</sup> Auch der Einfluss von verschiedenen Ligninen wurde in der Literatur ausführlich untersucht.<sup>[87],[81],[43]</sup>

Lignin kann jedoch auch chemisch modifiziert werden und anschließend kovalent in die Polyurethan- Schäume eingebaut werden. Im Folgenden wird der Einbau von drei unterschiedlichen Modifikationen betrachtet. Zum einen Lignin welches mit Isocyanatgruppen versehen wurde, außerdem Lignin welches vor dem Einbau aminiert wurde und Lignin bei dem die Anzahl der Hydroxygruppen durch eine Hydroxymethylierung erhöht wurde.

### **Isocyanat- modifiziertes Lignin in Polyurethanen**

Lignin welches mit einer Isocyanatgruppe modifiziert wurde, kann nun nicht nur als Polyolkomponente verwendet werden, sondern auch als Ersatz in der Isocyanatkomponente. Im Folgenden wird auf aktuelle Arbeiten zu diesem Bereich eingegangen.



---

In der Arbeit von *Gómez-Fernández et al.* wurde kommerzielles Kraft-Lignin mit dem aliphatischen Diisocyanat Isophorondiisocyanat (IPDI) in THF unter der Zugabe eines Katalysators funktionalisiert, um so die chemische Einbindung in PU-Schäume zu erhöhen.<sup>[36]</sup> Anschließend wurden zwei Reihen von PU-Schäumen hergestellt, die zum einen unfunktionalisiertes Lignin und zum anderen IPDI-funktionalisiertes Lignin enthielten (3 wt%, 5 wt%, 10 wt%). Auf diese Weise soll der Einfluss des funktionalisierten Lignins auf die Eigenschaften der PU-Schäume untersucht werden. Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass etwa 50 % der Hydroxygruppen mit IPDI funktionalisiert werden konnten. Diese Funktionalisierung wurde mit Hilfe von FT-IR-Spektren und <sup>13</sup>C-NMR bestätigt. Es wurde beobachtet, dass durch die Anwesenheit und den steigenden Ligningehalt die Schaumbildung verhindert wird.<sup>[36]</sup> Bei Schäumen mit unfunktionalisierten Lignin konnte aufgrund der geringeren Reaktivität ein schlechteres Schäumungsverhalten beobachtet werden, wodurch mehr Katalysator zu Herstellung der Schäume benötigt wird. Die PU-Schäume, die unfunktionalisiertes kommerzielles Lignin enthielten, führten zu wesentlich steiferen PU-Schäumen als solche, die IPDI-funktionalisiertes Lignin enthielten, was die PU-Matrix verstärkt. Sie wiesen eine höhere Rückprallelastizitätskonstante auf, d.h. sie benötigen mehr Zeit um ihre ursprüngliche Form zu gelangen. Des Weiteren wurden die PU-Schäume in Hinblick auf ihre Dichten untersucht. Hier konnte festgestellt werden, dass die Dichten mit steigendem Ligningehalt aufgrund der erhöhten Viskosität des Polyol/Lignin-Gemischs steigen. Ein wichtiger Punkt in Bezug auf die Herstellung von Lignin-basierten PU-Schäumen stellt auch die Bioabbaubarkeit dar.<sup>[36]</sup>

Xuefeng Zhang und seine Gruppe berichten über die Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen (RPU) auf Ligninbasis aus oberflächenfunktionalisiertem Kraft-Lignin über ein einfaches und umweltfreundliches Verfahren (siehe Abbildung 2-8).<sup>[88]</sup> Lignin wurde mit einem Polyisocyanat funktionalisiert und die Reaktion des Lignin-Polyisocyanat-Präpolymers durch erhöhte Viskosität und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) bestätigt. Die RPU-Schäume mit bis zu 30 % funktionalisiertem Lignin zeigten vergleichbare thermische und mechanische Eigenschaften wie herkömmliche Schäume. Die funktionalisierten Schäume zeigten bei einem Ligninsubstitutionsverhältnis von 40 % im Vergleich zu den Schäumen ohne Funktionalisierung bis zu 47 % bzw. 45 % höhere spezifische Druckfestigkeiten und -module. Die Wärmedämmung und Temperaturbeständigkeit der beiden Schaumstofftypen waren vergleichbar. Die Ergebnisse zeigen, dass die Funktionalisierung die Reaktivität und Homogenität des Lignins als Baustein in RPU-Schäumen erhöht.<sup>[88]</sup>

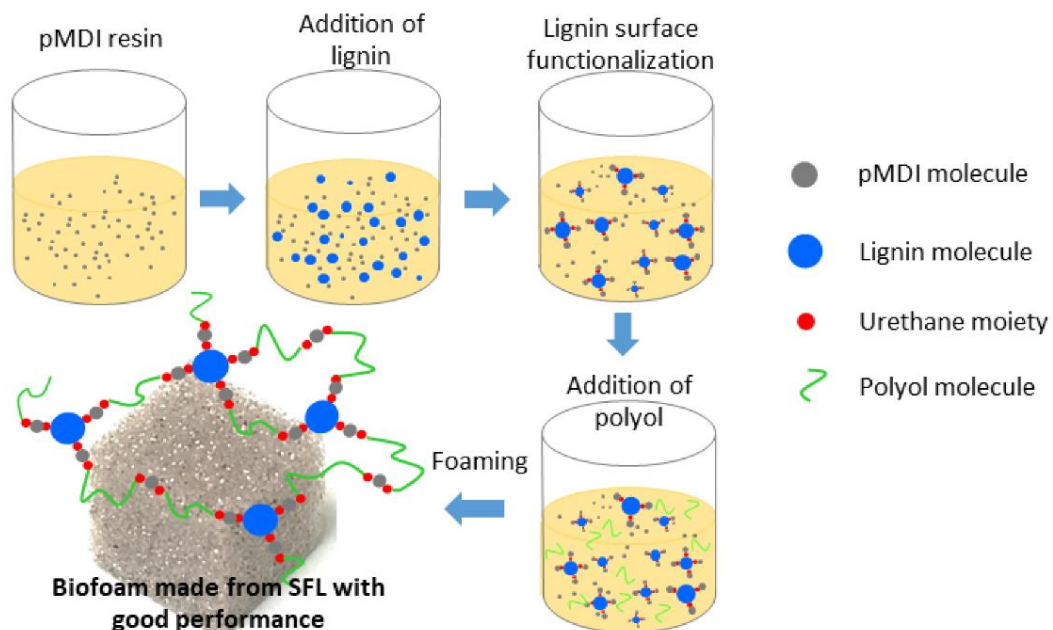


Abbildung 2-8: Veranschaulichung des Prozesses und des Formationsmechanismus des oberflächenfunktionalisierten Polyurethan-Hartschaums (SFL-RPU) auf Ligninbasis. (Abbildung entnommen aus [88], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Polymers)

Eine weitere Publikation von *Zhang et al.* befasst sich mit der Verbesserung der Kompatibilität zwischen Ligninfüllstoffen und der Polyurethanmatrix.<sup>[89]</sup> Hierfür wurden zwei Strategien untersucht, wobei Lignin zum einen mit Octadecylisocyanat und zum anderen mit Buttersäureanhydrid modifiziert wurde. Die modifizierten Lignine wurden weiter zu Polyurethanen verarbeitet (siehe Abbildung 2-9). Es zeigte sich, dass das Isocyanat-funktionalisierte Lignin besser in die PU-Matrix eingebettet werden konnte als jenes, das mit Buttersäureanhydrid funktionalisiert wurde.<sup>[89]</sup>

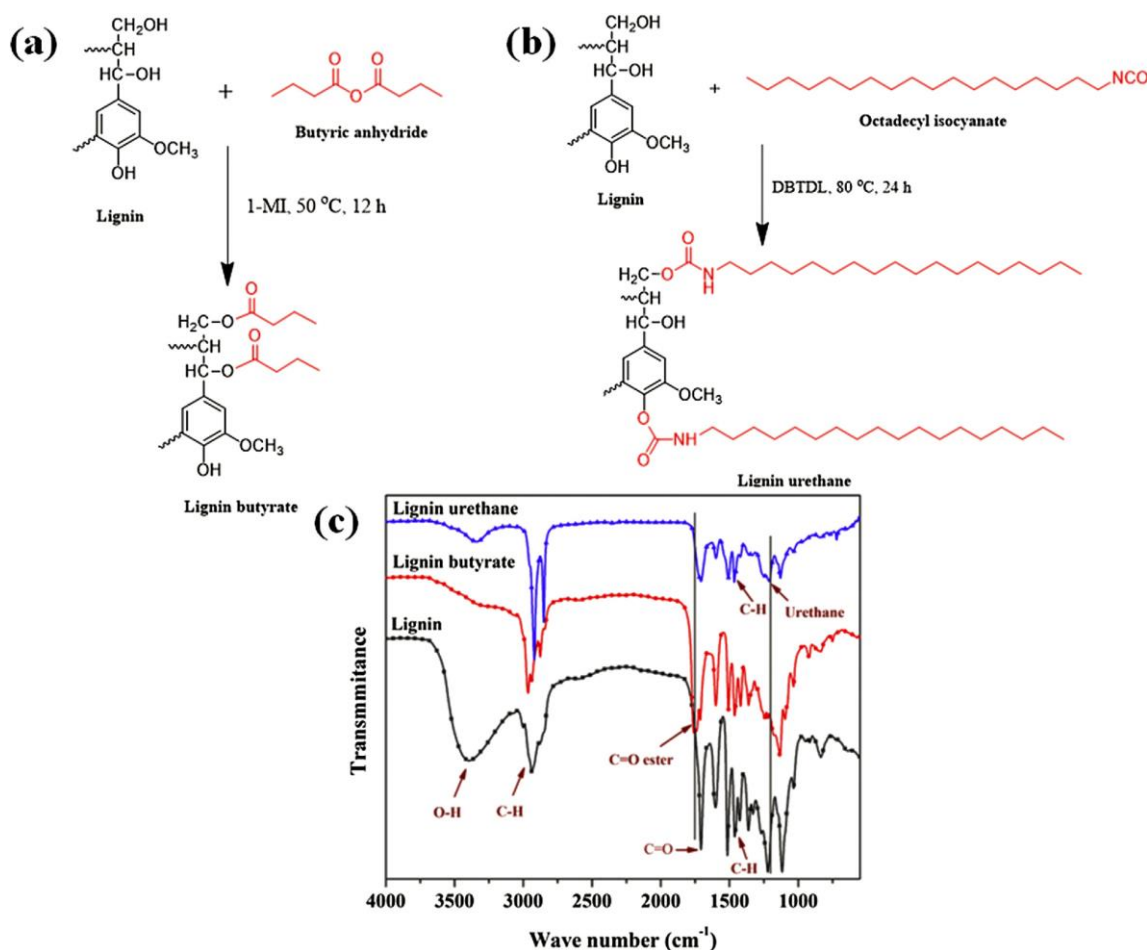


Abbildung 2-9: Herstellung von Ligninbutyrat (a) und Ligninurethan (b) und FT-IR-Spektren von Lignin, Ligninurethan und Ligninbutyrat (c). (Abbildung entnommen aus [89], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Polymers)

### Aminiertes Lignin in Polyurethanen

Nicht nur Isocyanat-funktionalisiertes Lignin kann als Ersatz für die Isocyanatkomponente genutzt werden, auch aminiertes Lignin. Durch die hohe Reaktivität der Amingruppen eignet sich dieses Lignin sehr gut für die Reaktion mit den Hydroxygruppen des Polyols für den Einbau in die Polyurethan-Schäume. Hierzu gibt es bis heute sehr wenige Arbeiten.

Hou *et al.* untersuchte mit Hilfe der FT-IR-ATR Spektroskopie die Kinetik der Polyurethan-Schaumbildung. Hierfür wurde eine Mischung aus lignin-aminisiertem Polyol (LAP) und Glykol (PEG) mit Diphenylmethandiisocyanaten (MDI-50) in Gegenwart von Wasser als Treibmittel verwendet.<sup>[90]</sup> Die Vernetzungsreaktionen wurden durch die Änderung der Absorption der NCO-Gruppe bei 2270 cm<sup>-1</sup> in den FT-IR-ATR-Spektren beobachtet. Die berechnete Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) wurde nach einem Reaktionsmodell n-ter Ordnung berechnet und betrug 16,44 kJ/mol. Auch der Frequenzfaktor ( $A'$ ) wurde berechnet und betrug 2,69 min<sup>-1</sup>. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Vernetzungsreaktion als eine Reaktion erster Ordnung

behandelt werden kann. Die Eigenschaften des hergestellten Schaums wurden in dieser Arbeit nicht weiter analysiert.<sup>[90]</sup>

*Jun Liu* und Kollegen berichten in ihrer Arbeit über das verbesserte *Anti-Aging* Verhalten und mechanischen Eigenschaften von wässrigen Polyurethanfilmen, die durch aminiertes Lignin modifiziert wurden.<sup>[91]</sup> Hierfür wurden die Lignine mit Formaldehyd und Diethylentriamin über eine Mannich-Reaktion modifiziert. Durch die neu eingebrachten Aminogruppen im Lignin konnte eine Wasserlöslichkeit und eine deutlich bessere Reaktivität mit dem Isocyanat beobachtet werden. Infolgedessen wurde die Wechselwirkung zwischen dem Polyurethan und dem Ligninzusatz gefördert, was zu einer höheren mechanischen Leistung, d.h. einer höheren Zugfestigkeit und Bruchdehnung führte. Außerdem war zu beobachten, dass die intrinsische antioxidative Aktivität von Lignin auch den modifizierten Polyurethanfilmen, in Bezug auf die Alterungsbeständigkeit, zugutekam.<sup>[91]</sup> Mit künstlich beschleunigten Alterungstests, mechanischer Messung, FT-IR- Spektroskopie und Rasterelektronen- mikroskopie konnte gezeigt werden, dass Polyurethanfilme mit aminiertem Lignin nach zwei Monaten künstlicher beschleunigter Alterung keine Hinweise auf Degradation zeigen, während das reine Polyurethan offensichtlich abgebaut wurde (siehe Abbildung 2-10).<sup>[91]</sup>

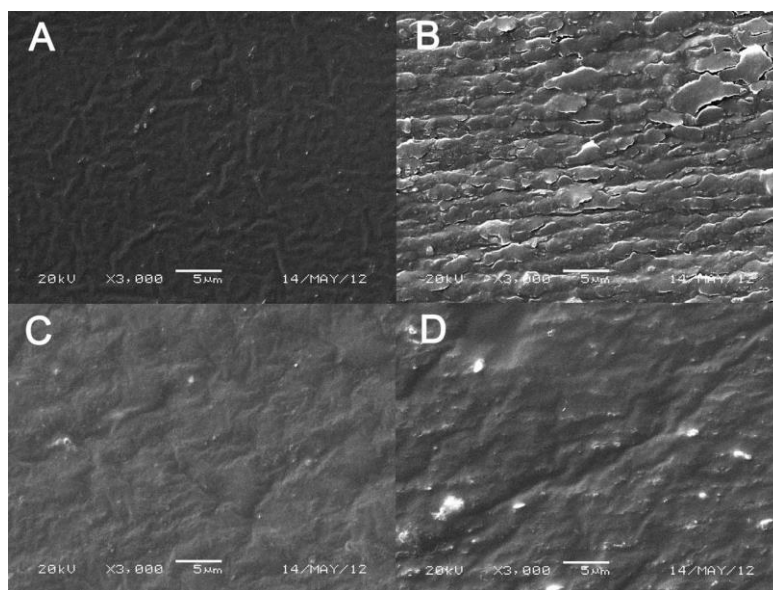


Abbildung 2-10: REM-Aufnahmen der (A) frischen reinen PU- Folie, (B) gealterten reinen PU- Folie, (C) frischen PU- Folie mit aminiertem Lignin und (D) gealterten PU- Folie mit aminiertem Lignin nach den Zugprüfungen. (Abbildung entnommen aus [91], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Journal of Applied Polymer Science)

Die Arbeitsgruppe von *Santiago-Medina* untersuchte in ihrer Arbeit die Reaktion eines entschwefelten Kraft-Lignins mit Hexamethyldiamin und Dimethylcarbonat und konnte somit ein Isocyanat-freies Polyurethanharz herstellen.<sup>[92]</sup> Die Ergebnisse basierten auf früheren Arbeiten mit hydrolysierbaren und kondensierten Tanninen, in der nachfolgenden Arbeit wurde

---

nun die höhere Anzahl von Hydroxygruppen im Lignin und deren unterschiedlichen aliphatischen und aromatischen Charaktere genutzt. Die erhaltenen Materialien wurden mittels FT-IR-Spektroskopie, matrixunterstützte Laserdesorptions-Ionisations-Laufzeitmessung (MALDI-TOF) Massenspektrometrie und Festkörper-Cross-Polarisation/Magic-Winkel-Spinning (CP MAS), sowie  $^{13}\text{C}$  kernmagnetische Resonanz Spektroskopie (NMR) untersucht. Es konnte das Vorhandensein von Urethanfunktionen gezeigt werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Tanninen konnte gezeigt werden, dass in den neu gebildeten Verbindungen ionische, aber auch kovalente Bindungen vorhanden sind.<sup>[92]</sup>

### **Hydroxymethyliertes Lignin in Polyurethanen**

Auch die Erhöhung der Hydroxygruppen durch eine Hydroxymethylierung dient als eine gute Modifikation für einen anschließenden Einbau des Lignins in Polyurethan-Schäume. Durch die nun größere Anzahl von OH- Gruppen erhält das Lignin eine höhere Reaktivität und besitzt deshalb mehr Bindungsmöglichkeiten für den Einbau. Auf diese Weise kann im Vergleich zu nicht modifizierten Lignin, eine größere Menge Lignin Teile des Polyols ersetzen. Auch auf diesem Bereich der Forschung gibt es zurzeit sehr wenige Arbeiten.

Yang *et al.* konnten Lignin erfolgreich durch drei chemische Methoden modifizieren, nämlich die Hydroxymethylierung, Epoxidierung und Phenolung.<sup>[93]</sup> Durch diese drei Methoden konnte die Anzahl der reaktiven funktionellen Gruppen von Ligninen erhöht werden und die Verunreinigung reduziert werden. Darüber hinaus ist der Anstieg des Gehalts an phenolischen Hydroxygruppen durch die Methode der Phenolisierung am höchsten und erreicht 9,41 % und ist somit, verglichen mit unmodifiziertem Lignin, fast um das Dreifache erhöht. Hydroxymethyliertes Lignin hat den zweithöchsten Hydroxygehalt unter den phenolischen Hydroxygruppen, gefolgt von epoxidiertem Lignin. Durch die Zugabe modifizierten Lignins zu PU-Material (siehe Abbildung 2-11), kann nicht nur die Zersetzungstemperatur des Schaums erhöht werden, sondern auch seine mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Phenolisches Lignin stellt zudem eine feine Dispersion bei der Herstellung von Mischungen mit Polyetherglykol dar und ist fast vollständig im Polyetherglykol gelöst. Somit kann durch Zugabe von modifiziertem Lignin entsprechend der mechanischen Eigenschaften und der Zersetzungstemperatur die optimale Menge an modifiziertem Lignin erreicht werden, d.h. 1 wt% phenolisiertes Lignin und 3 wt% epoxidiertes Lignin.<sup>[93]</sup>

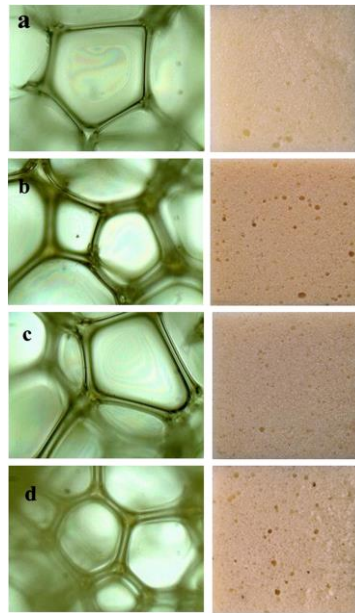


Abbildung 2-11: Optische Mikroskopie-Bilder von Polyurethanschäumen: (a) reiner PU- Schaum, (b) phenolisierter PU- Schaum auf Ligninbasis, (c) epoxidierter PU- Schaum auf Ligninbasis und (d) hydroxymethylierter PU-Schaum auf Ligninbasis.(Abbildung entnommen aus [93], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Polymers for Advanced Technologies)

Der zuvor dargestellte Stand der Technik zeigt erste spannende Demonstratoren im Einsatz von funktionalisierten Ligninen. Damit jedoch auch in Zukunft „echte Anwendungen“ in der Industrie Anwendung finden, müssen noch weitere wissenschaftliche Herausforderungen geklärt werden. Hierbei fehlen zu folgenden Themen weitere Erkenntnisse:

- Kontrolle Isocyanatgehalt während der Ligninmodifizierung, Unterschiede verschiedener Isocyanate auf die Reaktivität
- Kontrolle Amingehalt während der Ligninmodifizierung, Einfluss verschiedener Amine auf die Modifikation
- Einfluss Hydroxymethylierung auf die Modifizierung
- Auswirkungen von Lignin (reines und modifiziertes Lignin) auf die Eigenschaften eines Polyurethanschaums
- Auswirkung der unterschiedlichen Ligninreaktivitäten durch unterschiedliche Modifikationen auf die Schaumbildungsreaktion
- Unterschiede beim Einbau von Lignin in Polyurethanbeschichtungen im Vergleich zu Schäumen

---

### 3. Ziel und Strategie

---

#### Motivation:

Plastik ist aus unserem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken, jedoch werden etwa 92 % der organisch-chemischen Produkte zurzeit aus fossilen Rohstoffen hergestellt.<sup>[2]</sup> Durch den immer weiter zunehmenden Verbrauch bei gleichzeitiger Erschöpfung dieser Ressource als auch der zunehmender Umweltverschmutzung, richtet sich die Forschung auf die Erschließung neuer, nachwachsender und umweltfreundlicher Alternativen.<sup>[2]</sup> Hierbei wird der Fokus immer weiter in Richtung Biopolymeren wie Cellulose und Lignin gerichtet. Heutzutage werden über 50 Millionen Tonnen Lignin jährlich in der Zellstoff- und Papierindustrie produziert.<sup>[9]</sup> Der größte Teil dieses Lignins wird jedoch als Brennstoff direkt in den Papierfabriken wieder verbrannt und zur Energiegewinnung genutzt.<sup>[9]</sup> Nur etwa 2 wt% wird für hochwertige Anwendungen wie zum Beispiel Biomaterialien, Verbundwerkstoffe oder Chemikalien genutzt.<sup>[9]</sup> In der Literatur gibt es eine Vielzahl an Ansätzen in unterschiedlichen Anwendungsgebieten für die Verwendung von Lignin, jedoch hat es bis heute noch keines dieser Exempel geschafft marktreif zu werden. Das Problem hierbei ist, dass durch die komplexe Struktur von Lignin eine breite Anwendung schwierig macht, da das genaue Verständnis hierfür noch fehlt. Durch die große Anzahl an vorhanden Hydroxygruppen hat Lignin das Potential als Ersatz für konventionelle Polyole in Polyurethanen zu werden. Polyurethane finden sich in vielen Anwendungsbereichen wieder, zum Beispiel in Schäumen oder auch Beschichtungen. Hierbei basieren die verwendeten Polyole meist auf fossilen Rohstoffen. Dadurch sind die Rohstoffe wenig umweltfreundlich und ihr Vorkommen ist endlich. Durch das nachwachsende Lignin können somit dieser Polyole oder zumindest ein Teil von ihnen ersetzt werden.

#### Ziel:

Das Kernziel dieser Arbeit soll sein ein besseres Verständnis zu erlangen wie Lignin als funktionale Komponente für Polyurethanschäume und –beschichtungen genutzt werden kann. Insbesondere welche Auswirkungen der Einbau von verschiedenen Modifikationen auf die Eigenschaften hat steht hierbei im Fokus, deshalb sollen folgende Leitfragen adressiert werden:

- Wie kann Lignin mit einem möglichst hohen Isocyanatgehalt synthetisiert werden? Welchen Einfluss haben verschiedenen Isocyanate auf die Eigenschaften des Lignins? Welche Auswirkungen haben diese Modifikationen auf die Reaktivität?
- Welchen Einfluss hat die Aminierung mittels *Mannich*-Reaktion auf das Lignin? Wie kann der Amingehalt durch verschiedene Amine variiert werden?
- Wie kann mittels Hydroxymethylierung die OH- Zahl des Lignins erhöht werden?

- Welche Auswirkungen hat der Einbau von unmodifiziertem Lignin auf die Eigenschaften eines Polyurethanschaums? Mit welchen Methoden können die Eigenschaften charakterisiert werden? Wird bei der Herstellung bereits ein Präpolymer zwischen der Isocyanatkomponente und dem Lignin gebildet?
- Welche Erkenntnisse können gewonnen werden, wenn die zuvor modifizierten Lignine in die PU- Schaumformulierung eingebracht werden? Findet hierbei ein kovalenter Einbau des Lignins statt? Welche Auswirkungen haben die Lignine auf das Schaumverhalten?
- Inwieweit werden die Eigenschaften durch die verschieden modifizierten Lignine geändert? Welchen Einfluss hat die Struktur auf die Eigenschaften, wie zum Beispiel die Härte?
- Welche Auswirkungen haben im Vergleich zu den bisherigen in der Literatur bekannten Ergebnissen der Einbau von unmodifiziertem und modifiziertem Lignin auch auf Polyurethanbeschichtungen?

### Strategie:

In dieser Arbeit soll neben unmodifiziertem Lignin auch mit modifiziertem Lignin gearbeitet werden. Um die Reaktivität des Lignins zu steigern sollen die OH-Gruppen mit einem Diisocyanat umgesetzt werden, um dem Lignin auf diese Weise eine Isocyanatfunktionalität zugeben. Es werden zwei unterschiedliche Reaktionswege getestet und unterschiedliche Ligninarten verwendet. Des Weiteren soll der Einfluss von drei verschiedenen Isocyanaten auf diese Systeme untersucht werden. Es wird für die Modifikation folgende kommerziell erhältlichen Isocyanate verwendet: MDI, TDI und HDI.

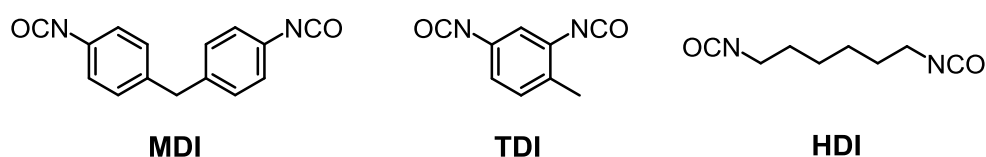


Abbildung 3-1: Strukturen der eingesetzten Diisocyanate für die Ligninmodifikation.

Hierbei soll neben einer qualitativen Analyse mittels FT-IR Spektroskopie auch der Isocyanatgehalt mittels Titration und Elementaranalyse bestimmt werden. Außerdem sollen die unterschiedlichen Reaktivitäten der verschiedenen Diisocyanate durch Kinetikmessungen und Dichtefunktionaltheorie Rechnungen betrachtet werden. Des Weiteren wird zur Steigerung der Reaktivität das Lignin mittels der *Mannich*-Reaktion aminiert. Auch hier sollen unterschiedliche Amine verwendet und deren Einfluss auf die Eigenschaften des Lignins untersucht werden. Es werden folgende Amine zur Modifikation eingesetzt: Ammoniak, DETA und PDA.



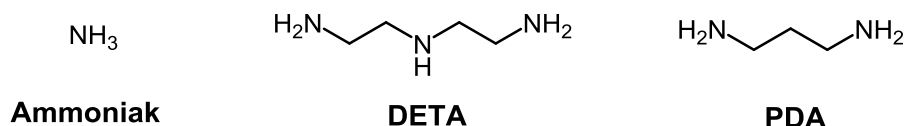


Abbildung 3-2: Strukturen der eingesetzten Amine für die Ligninmodifikation mittels der Mannich- Reaktion.

Hierbei findet ebenfalls die Charakterisierung mittels FT-IR Spektroskopie statt. Der Gehalt des enthaltenen Amins wird über die Elementaranalyse bestimmt. Als letzte Modifikation soll die Hydroxymethylierung durchgeführt werden. Auf diese Weise soll die Anzahl der OH- Gruppen im Lignin erhöht werden. Hierbei werden verschiedene Reaktionsparameter variiert und damit die höchst mögliche Anzahl an OH-Gruppen ermittelt. Für die Bestimmung der OH-Zahl sollen die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren ausgewertet werden. Von allen modifizierten Ligninen sollen die thermischen Eigenschaften mittels Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) charakterisiert werden.

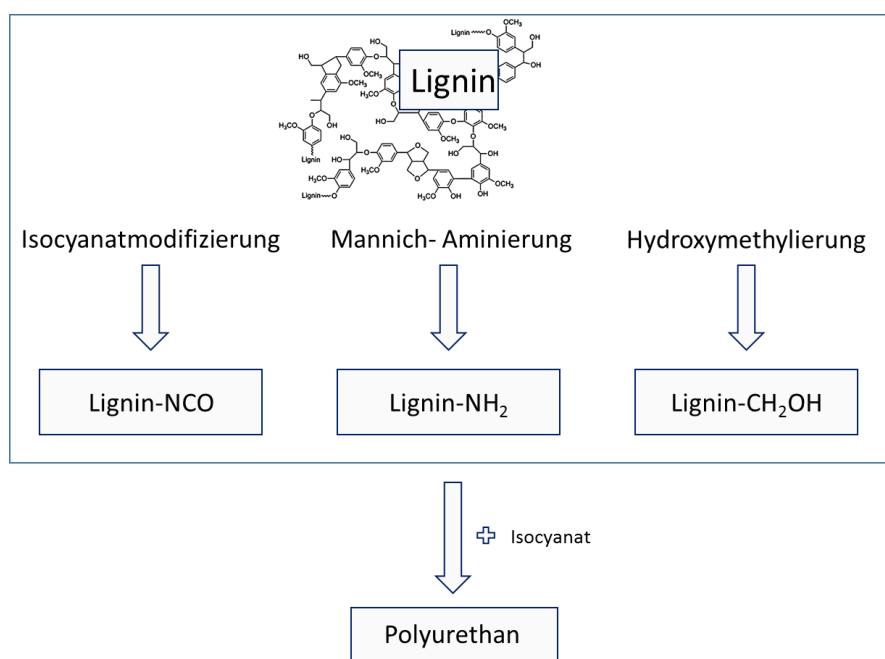


Abbildung 3-3: Grafische Darstellung des strategischen Vorgehens der unterschiedlichen Modifikationen von Lignin.

Anschließend soll unmodifiziertes und modifiziertes Lignin in PU Schäume implementiert werden. Zunächst soll der reine PU- Schaum hergestellt und charakterisiert werden. Entscheidende Parameter, welche hier untersucht werden, sind die Schaumzeiten und die Dichte. Anschließend wird unmodifiziertes Lignin verwendet. Es soll der Einfluss der Ligninmenge auf Eigenschaften ermittelt werden. Es soll außerdem untersucht werden, ob während der Reaktion ein Präpolymer gebildet wird. Dabei wird geklärt, ob das Lignin zunächst mit der Isocyanatkomponente reagiert und anschließend durch die Zugabe der

---

Polyolkomponente eingebaut wird. Im Anschluss werden die modifizierten Lignine für den Einbau in die Schaumstruktur verwendet. Hierbei ersetzen die Lignine entweder einen Teil der Polyolkomponente oder der Isocyanatkomponente. Es soll hier der Einfluss der Modifikationsart und Menge des Lignins auf die Eigenschaften untersucht werden. Die Schaumzeiten und auch die Dichten werden hierzu bestimmt.

Im Anschluss sollen die chemischen Eigenschaften der unterschiedlichen Schäume untersucht werden. Hierfür sollen zum einen Schäume mit steigendem unmodifiziertem Ligningehalt und zum anderen Schäume mit 5 wt% modifiziertem Lignin betrachtet werden. Es werden alles drei Modifikationen verwendet. Die Schäume sollen in unterschiedlichen Lösemitteln extrahiert werden, um ihre chemische Beständigkeit zu untersuchen. Auf diese Weise kann ermittelt werden, in welchem Maß das Lignin tatsächlich kovalent in den Schaum gebunden ist.

Des Weiteren sollen von den Schäumen REM-Aufnahmen angefertigt werden, um die Unterschiede in der Morphologie charakterisieren zu können. Dabei sollen auch die Porengrößen im REM bestimmt und verglichen werden. Auch die mechanische Stabilität wird untersucht. Hierfür werden Druckmessungen durchgeführt, bei denen der CV<sub>40</sub>-Wert bestimmt wird. Der CV<sub>40</sub>-Wert wird in Kapitel 4.3 als Maß der Verformungseigenschaften definiert. Um die thermischen Eigenschaften analysieren zu können, werden TGA Messungen durchgeführt damit das Zersetzungsverhalten der unterschiedlichen Schäume betrachtet werden kann. Des Weiteren werden die Glastemperaturen mittels DSC bestimmt.

Abschließend soll neben den modifizierten PU-Schäumen auch der Einfluss des Lignins auf PU-Beschichtungen betrachtet werden. Hierfür wird ein 2-Komponentensystem der Firma *MC Bauchemie* verwendet. Zu Beginn findet wieder eine Charakterisierung der reinen Beschichtung statt. Im Anschluss wird unmodifiziertes Lignin in die Beschichtungen eingearbeitet. Auch hier soll die Menge an Lignin auf die Eigenschaften untersucht werden. Hierbei sollen die Materialien vor allem auf ihre mechanische Stabilität untersucht werden. Daher werden Zugdehnungsmessungen durchgeführt. Außerdem sollen Untersuchungen durchgeführt werden, welchen Einfluss die Aushärtezeit auf das Material hat. Auch eine Überprüfung ob ein Präpolymer bei unterschiedlichen Reaktionszeiten zwischen Lignin und Isocyanat gebildet wird, soll durchgeführt werden. Extraktionsversuche sollen die kovalenten Bindungen des Lignins mit der PU-Beschichtung aufzeigen, sowie die thermischen Eigenschaften mittels TGA und DSC bestimmt werden. Im Anschluss sollen zwei unterschiedlich modifizierte Lignine in die Beschichtung eingearbeitet werden. Hierbei wird zum einen ein mit MDI modifiziertes Lignin verwendet und zum anderen ein mit DETA aminiertes Lignin. Auch hier wird wieder der Einfluss der Ligninmenge auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften untersucht.

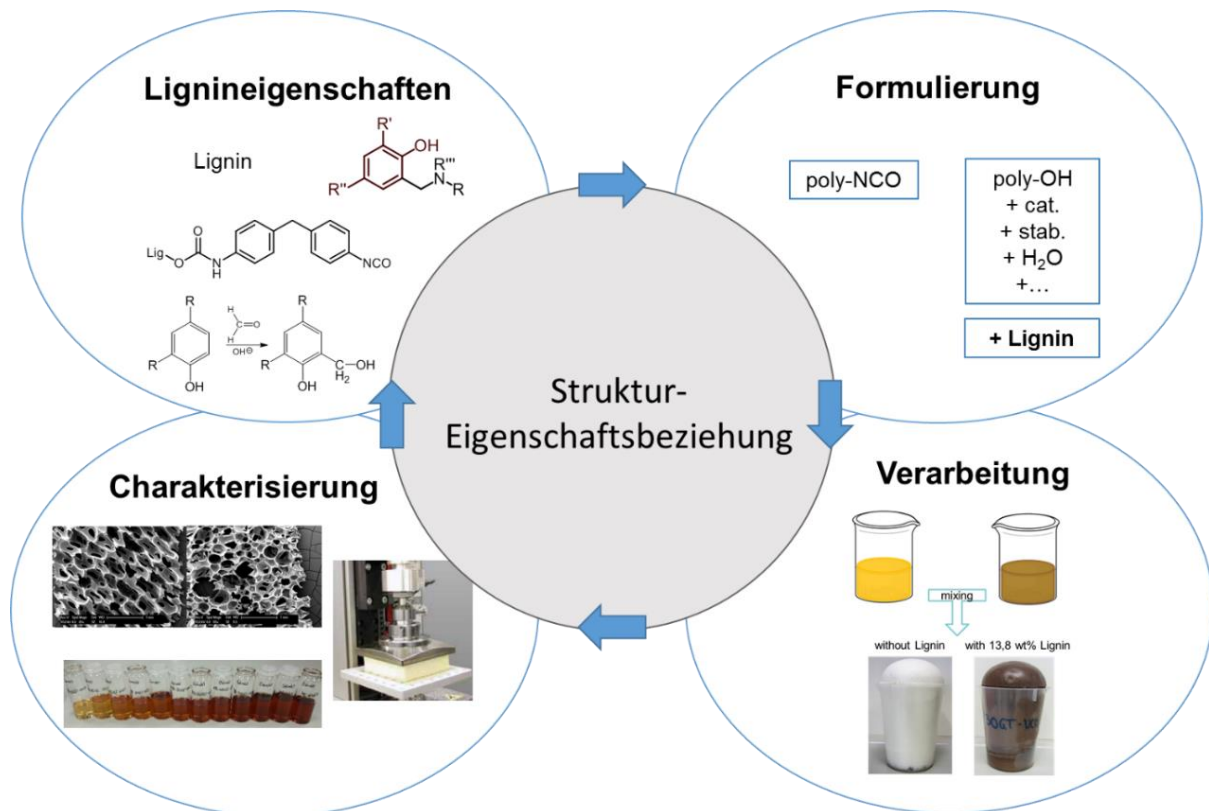


Abbildung 3-4: Bildliche Darstellung der Ermittlung der Struktur- Eigenschaftsbeziehungen von Lignin- basierten PU-Schäumen.

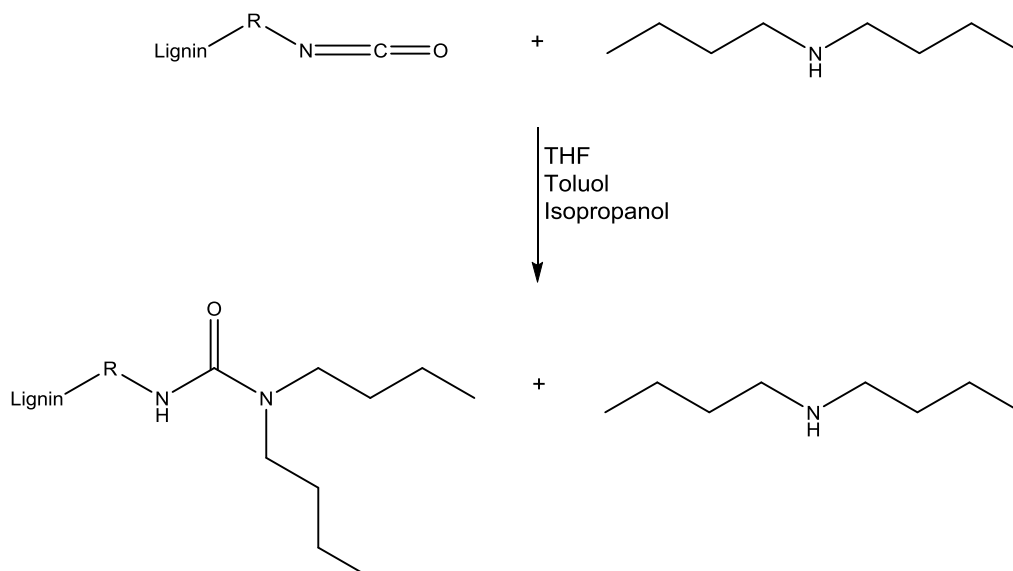
---

## 4. Methoden

---

### 4.1. Bestimmung des Isocyanatgehalts durch Titration

Nach erfolgreicher Funktionalisierung des Lignins wird der genaue Isocyanatgehalt des funktionalisierten Lignins mittels Titration bestimmt. Hierfür werden 3 g funktionalisiertes Lignin in 25 mL THF (z.S.) gelöst. Anschließend wird das gelöste Lignin mit Dibutylamin-Lösung (in 2 M Toluol) versetzt und 10-15 min gerührt, damit alle NCO-Gruppen des funktionalisierten Lignins mit der Dibutylamin-Lösung umgesetzt werden. Nach 10-15 min werden 50 mL Isopropanol zugegeben und anschließend wird die Probe mit 1 M Salzsäure titriert. In Schema 4-1 ist die schematische Reaktion des funktionalisierten Lignins mit Dibutylamin dargestellt.



Schema 4-1: Schematische Darstellung der Reaktion von funktionalisiertem Lignin mit Dibutylamin zur Bestimmung des Isocyanatgehalts (Rücktitration).

Bei dieser Titration handelt es sich um eine Rücktitration, bei der das funktionalisierte Lignin mit einem Überschuss der Dibutylamin-Lösung versetzt wird. Hierbei wird das funktionalisierte Lignin vollständig umgesetzt. Der unverbrauchte Überschuss der Dibutylamin-Lösung wird mit 1 M Salzsäure titriert. Der pH-Wert wird hierbei mit Hilfe einer pH-Elektrode gemessen. Die Titration findet automatisiert am Titrino 905 *Titrand* der Firma *Metrohm*, welche die Software *tiamo 2.3* verwendet, statt.

Die Auswertung der Daten erfolgt mit *OriginPro*. Hierbei werden die mittels Titration enthaltenen Daten sigmoidal durch eine *DoubleBoltzmann* Funktion angefitet, wodurch der Wendepunkt der Titrationskurve bestimmt werden kann. Auf diese Weise wird das verbrauchte

Volumen an Salzsäure ermittelt. In der nachfolgenden Abbildung 4-1 ist beispielsweise eine solche Titrationskurve abgebildet.

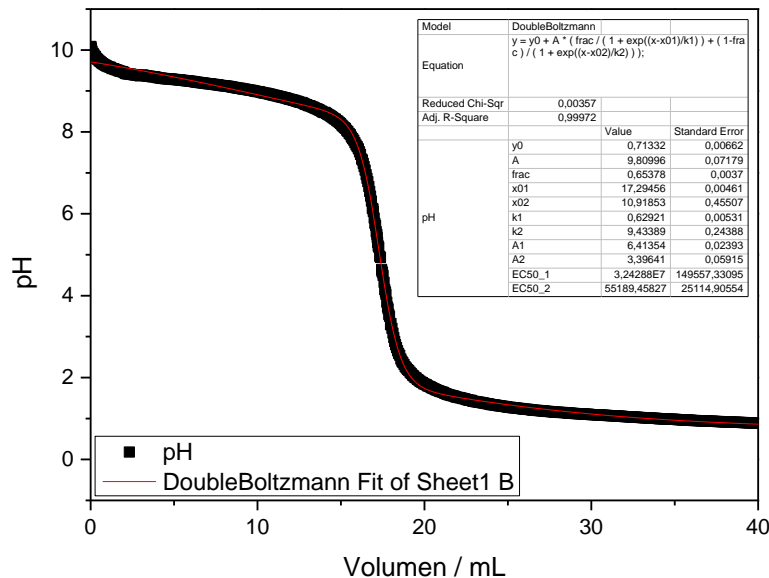


Abbildung 4-1: Beispielhafte Darstellung der Titrationskurve: Datenpunkte (schwarze Punkte) mit sigmoidalen *DoubleBoltzmann*-Fit (rote Linie) des pH-Werts in Abhängigkeit vom Volumen an Salzsäure (1 M) zur Bestimmung des NCO-Gehalts, wobei das Volumen am Wendepunkt  $V=17,2946$  mL beträgt.

Der genaue NCO-Gehalt kann letztendlich mit Hilfe der Menge an Dibutylamin und des verbrauchten Volumens an Salzsäure mittels Gleichung 2 berechnet werden, wobei a das verbrauchte Volumen an Salzsäure der Blindprobe und b das verbrauchte Volumen an Salzsäure während der Rücktitration der zu analysierende Probe (hier: NCO-funktionalisiertes Lignin) darstellt.

$$\%NCO = 4,2 \cdot \frac{V_{Blindversuch} - V_{Hauptversuch}}{Einwaage} \quad (2)$$

Mit Hilfe der folgenden Gleichung lässt sich der Isocyanatgehalt in die Einheit mmol/g umrechnen.

$$\alpha(NCO) = \frac{\%NCO \cdot m(Poly-NCO)}{4,2} \quad (3)$$

Für die Bestimmung der Blindprobe, wird das THF mit der Dibutylamin-Lösung und Isopropanol versetzt. Die Blindprobe wird drei Mal durchgeführt. Auch hier wird der Blingwert am Titrino automatisiert bestimmt. Anschließend wird das Volumen wie zuvor beschrieben mit Hilfe von *OriginPro* bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle 4-1 sind die Volumina der Blindproben, sowie der daraus entstandene Mittelwert und Standardabweichung aufgelistet.

Tabelle 4-1: Bestimmung der Volumina der Blindprobe (Probe ohne Lignin) und deren Mittelwert.

	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$\bar{V}$
	/mL	/mL	/mL	/mL
<b>Blindprobe</b>	18,98	19,60	19,10	19,23±0,27

Für die Bestimmung des NCO-Gehalts der nachfolgenden Versuche wird als Blindwert  $V=19,23\pm0,27$  mL verwendet.

#### 4.2. Phosphor NMR

Eine der wichtigen Analysemethoden für die OH-Zahl im Lignin ist das  $^{31}\text{P}$ -NMR. Hierbei werden zunächst alle freien OH- und COOH-Gruppen phosphoryliert und anschließend mittels Kernresonanzspektroskopie quantifiziert. Der Vorteil der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie liegt unter anderem darin, dass nur die gewünschten Gruppen im Spektrum auftauchen und diese (in den meisten Fällen) klar voneinander getrennt werden können, außerdem kann ein interner Standard eingebaut werden. Ein Nachteil der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie ist jedoch, dass die Methode aufgrund des Phosphorylierungsreagenz verhältnismäßig teuer ist. Außerdem müssen die Messungen über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden, um ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Ein Spektrum kann durch Normierung des internen Standards quantitativ ausgewertet werden. Die unterschiedlichen Signale können dann den entsprechenden Hydroxygruppen zugeordnet werden.

In dieser Arbeit wurden die  $^{31}\text{P}$ -NMR mit der Methode von Argyropoulos in DMF/ $\text{CDCl}_3$  durchgeführt.<sup>[95]</sup> Die Kalibrierung der Signale erfolgt unter Bezugnahme auf phosphityliertes Endo-N-hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid ( $\delta = 151,9$  ppm) als interner Standard.<sup>[96]</sup>

In Abbildung 4-2 ist das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von unbehandeltem Kraft Lignin gezeigt. Die Verteilung der Integrale zeigt, dass im KL eine sehr gleichmäßige Verteilung der OH-Gruppen vorliegt. Sowohl die aliphatischen (148,5-144,5 ppm), als auch die Sinapyl- (144,0-139,0 ppm) und Coniferyl-OH-Gruppen (139,0-138,0 ppm) haben ein Integral zwischen 12,8 und 15,8. Verglichen damit, sind kaum phenolische (138,0-136,5 ppm), oder COOH Gruppen (135,5-133,0 ppm) vorhanden. Es fällt allerdings auf, dass die Peaks sich nur schwach von der Basislinie abheben und, dass ein starkes Signal/Rausch Verhältnis vorliegt. Dies führt dazu, dass die Genauigkeit der Ergebnisse nicht so hoch ist, wie gewünscht.

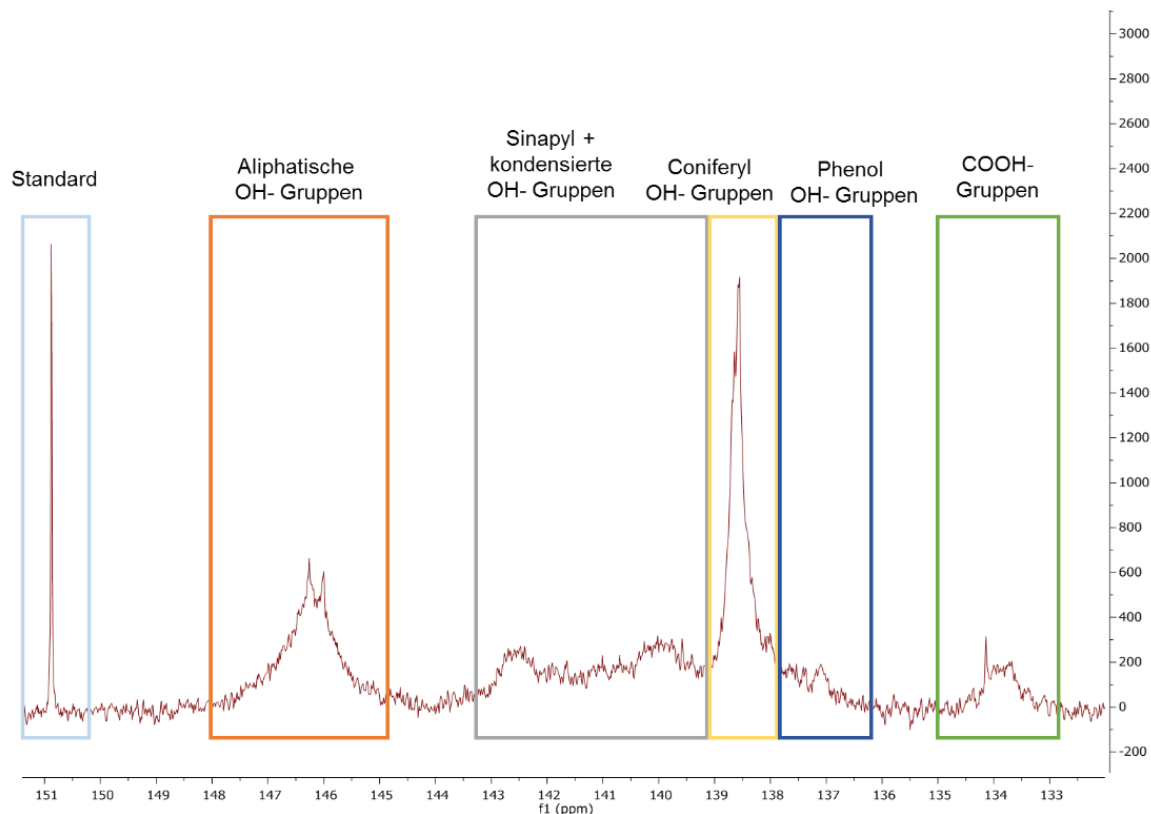


Abbildung 4-2:  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von unmodifiziertem Kraft- Lignin mit der entsprechenden Zuordnung der funktionellen Gruppen.

### 4.3. Druckmessung

Die Messungen an Prüfkörpern wurden in dieser Arbeit nach DIN EN ISO 3386-1 durchgeführt. Die Proben wurden in Stücke von etwa  $25 \times 50 \times 50$  mm geschnitten und zwischen einer Auflagefläche und einer Druckplatte mit einer gleichmäßigen relativen vertikalen Belastungsrate von 100 mm/min komprimiert. Die Probenkörper werden durch zwei Druckplatten zu 70 % ihrer Höhe zusammengepresst und im Anschluss entspannt. Dieser Zyklus wird vier Mal wiederholt. Da sich die Kraft, die zur Verformung des Schaums benötigt wird, ab dem vierten Durchlauf nur noch geringfügig vom vorangegangenen Zyklus unterscheidet, wird bei diesem die Kraft gemessen, die zu einer Verformung des Probenkörpers um 40 % benötigt wird. In der folgenden Abbildung ist ein Beispiel für eine Messung von einem Polyurethan-Schaum mit 5,3 wt% unmodifiziertem Lignin zu sehen.

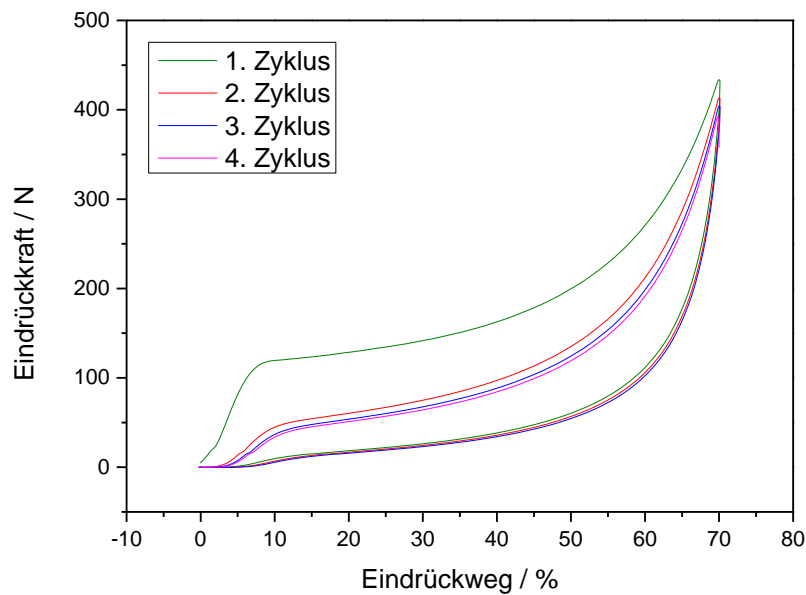


Abbildung 4-3: Zyklen der Druckspannungs-Verformungseigenschaftsmessung eines Polyurethanschaums mit 5,3 wt% unmodifiziertem Lignin.

Durch Gleichung 4 kann aus der gemessenen Kraft bei 40 % Verformung  $F_{40}$  und der Grundfläche des Probenkörpers  $A$  die Druckspannungs-Verformungseigenschaft bei 40 % Verformung  $CV_{40}$  berechnet werden, welche ein Maß für die tragenden Eigenschaften eines Materials ist.

$$CV_{40} = 1000 \frac{F_{40}}{A} \quad (4)$$

#### 4.4. Zugversuche

Das mechanische Verhalten der Polyurethan Bestimmung wird mit Hilfe von Zugversuchen und 3-Punkt-Biegeversuchen ermittelt. Eine der wichtigsten mechanische Kenngröße ist der Elastizitätsmodul  $E^*$ , welcher im linear-elastischen Bereich den Zusammenhang zwischen Spannung  $\sigma$  und Dehnung  $\varepsilon$  beschreibt (Gleichung 5).<sup>[98]</sup>

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5)$$

Die Gleichung basiert auf dem Hooke'schen Gesetz, wonach die Deformation von Festkörpern, die einer Dehnung unterliegen, proportional zur aufgewendeten Kraft ist. Das Hooke'sche Gesetz gilt nur für elastische, reversible Verformungen und somit für Polymere bei nur sehr kleinen Deformationen. Zur Bestimmung des E-Moduls wird entsprechend lediglich der Bereich zwischen 0,05 % und 0,25 % Dehnung herangezogen. Der E-Modul beschreibt die Steifigkeit eines Materials und ist somit ein Maß für den Widerstand gegen elastische Verformungen.<sup>[99],[98],[100]</sup>



---

Eine andere wichtige Kenngröße ist die Spannung  $\sigma$ , die als die senkrecht wirkende Kraft  $F$  pro Einheitsfläche  $A_0$  (Gleichung 6) definiert ist und beispielsweise im Zugversuch bei uniaxialer Beanspruchung wirkt. Die Spannung bei Bruch ist charakteristisch für die Festigkeit einer Probe.<sup>[98],[100]</sup>

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (6)$$

Anzumerken ist, dass im Zugversuch die technische Spannung und nicht die wahre Spannung in der Probe bestimmt wird. Durch Querschnittskontraktion wird die Fläche der Probe im Verlauf der Messung verringert, so dass die wahre Spannung größer ist als die technische, bei der von einer konstanten Fläche ausgegangen wird.<sup>[98],[100]</sup> Die Dehnung  $\varepsilon$  (Gleichung 7) ist die axiale Deformation einer mechanisch belasteten Probe durch Wirken einer Spannung. Die elastische Dehnung kann auf die Veränderung der mittleren Atomabstände und Bindungswinkel beim Wirken einer Spannung zurückgeführt werden. Nach Entlastung des Prüfkörpers wird der ursprüngliche Zustand angenommen.<sup>[98]</sup> Die Berechnung der Dehnung erfolgt über die Längenänderung  $\Delta L$  in Bezug auf die Ausgangslänge  $L_0$ . Die Dehnung bei Bruch beschreibt die Dehnfähigkeit der Probe.<sup>[98],[100]</sup>

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (7)$$

Kunststoffe können unter mechanischer Belastung stark unterschiedliches Verhalten zeigen, veranschaulicht zeigt sich dies im Kurvenverlauf der Spannungs-Dehnungsdiagramme im Zugversuch (siehe Abbildung 4-4). Polymere mit hoher Festigkeit und geringer Reißdehnung, bei denen Materialversagen ohne vorhergehendes Fließen stattfindet, werden als spröde bezeichnet (Abbildung 4-4, Kurve A). Im Gegensatz dazu weisen elastische Materialien eine geringe Festigkeit bei sehr hoher Reißdehnung auf (Abbildung 4-4, Kurve C). Bei zähen und duktilen Polymeren wird eine Streckspannung beobachtet, diese äußert sich im Erreichen eines Maxima in der Spannungs-Dehnungskurve mit anschließendem Fließen bis es zum Bruch kommt (Abbildung 4-4, Kurve B).<sup>[100]</sup> Das Fließen ist Ausdruck einer nicht-reversiblen plastischen Verformung, die in wesentlich höheren Dehnungen resultiert; entsprechend kann durch lokale Einschnürungen eine Verringerung der Streckspannung beobachtet werden.<sup>[101]</sup>

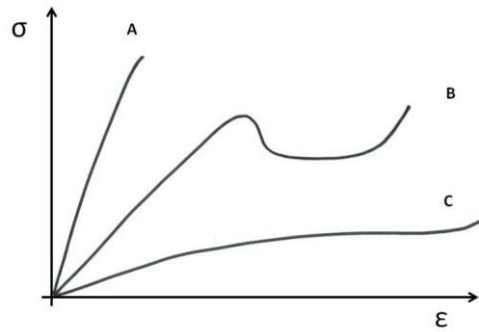


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung von Spannungs-Dehnungskurven für verschiedene Kunststoffverhalten.<sup>[102]</sup>  
A: hart, spröde, B: zähelastisch, C: gummielastisch

Die Zug- und 3-Punktbiegeversuche werden an der Zwick Roell Prüfmaschine bei Normklima (23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit) durchgeführt. Die Auswertung erfolgt mit der Prüfsoftware *testXpert®*. Pro Messung werden sechs Prüfkörper untersucht. Die Zugversuche werden entsprechend DIN EN ISO 527 durchgeführt. Die Prüfkörper werden ohne Vorkraft bei einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min bis zum Bruch gemessen. Die 3-Punkt-Biegeversuche werden entsprechend DIN EN ISO 178 bei einer Stützweite von 64 cm durchgeführt. Die Vorkraft beträgt hierbei 0,1 MPa, die Geschwindigkeit des Biegemoduls 2 mm/min und die Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min.

#### 4.5. Rheometer

Rheologie befasst sich mit dem Deformations- und Fließverhalten von Materialien. Diese Messungen können im Rotations-Modus, als auch im Oszillations-Modus durchgeführt werden. Rotationsversuche werden für Untersuchungen von Flüssigkeiten verwendet, um so zum Beispiel die Fließgrenze bestimmen zu können. Hierbei rotiert eine Platte während die andere Platte fest ist. Bei Oszillationsversuchen hingegen führt die mobile Platte eine Drehschwingung aus. Auf diese Weise kann das Deformationsverhalten von viskoelastischen Substanzen untersucht werden. In dieser Arbeit wird mit Oszillationsversuchen gearbeitet, daher wird auf diese näher eingegangen.<sup>[103]</sup>

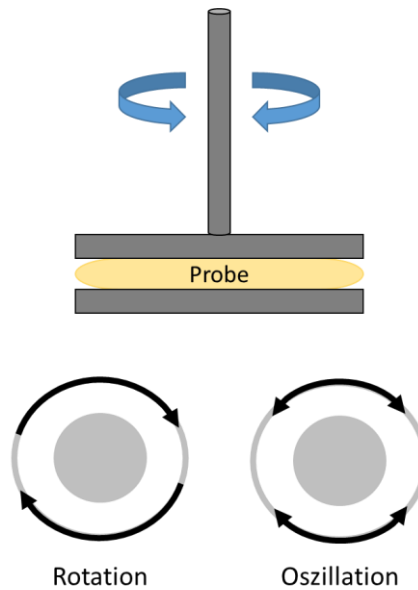


Abbildung 4-5: Darstellung der Funktionsweise von Rotations- und Oszillationsmessungen bei einem Rheometer.

Rheologische Eigenschaften von einer Substanz sind von verschiedenen Faktoren abhängig, wie zum Beispiel von der Temperatur oder dem Druck, aber auch von der Beanspruchungsart und -dauer. Durch die Viskosität und Elastizität können diese Größen beschrieben werden. Als einfaches Modell hierfür dient das Zwei-Platten-Modell. Die Probe wird zwischen den zwei Platten geschert, wobei die untere Platte stillsteht und die obere Platte beweglich ist. Die obere Platte mit der Fläche  $A$  wird durch eine Kraft  $F$  in paralleler Richtung zur festen Platte bewegt, dabei wird das Fluid geschert.<sup>[103]</sup>

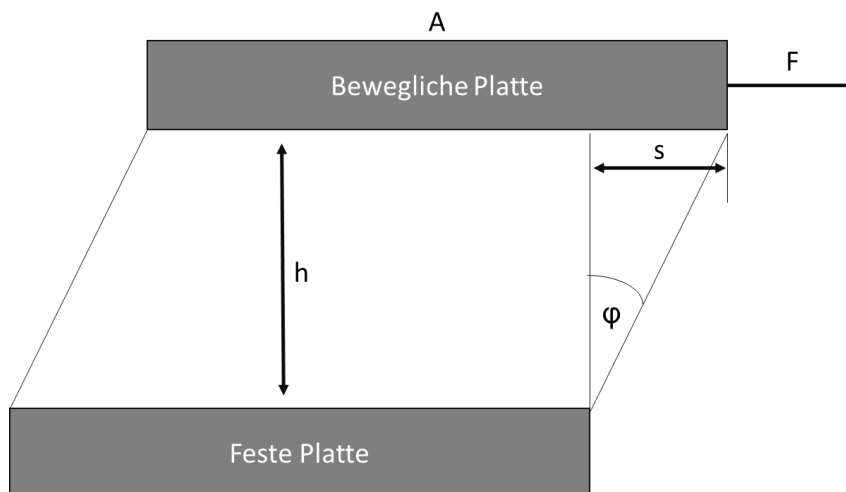


Abbildung 4-6: Zwei Platten-Modell mit der Fläche  $A$ , der Spaltweite  $h$ , der Scherkraft  $F$ , der Auslenkung  $s$  und dem Auslenkwinkel  $\varphi$ .

Die Schubspannung  $\tau$  ergibt sich aus der Kraft  $F$  bezogen auf die Fläche  $A$ . Sie wird durch die Scherkraft  $F$  und die Fläche  $A$  definiert.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (8)$$

---

Die Scherdeformation  $\gamma$  wiederum ist durch die Auslenkung  $s$  und den Abstand  $h$  definiert.

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad (9)$$

Aus der Schubspannung und der Scherdeformation ergibt sich der Schubmodul  $G$

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (10)$$

Bei Oszillationversuchen wird die Scherbeanspruchung nun harmonisch-periodisch über die Zeit verändert. Da hier instationäre Scherbedingungen vorliegen, können die erhaltenen Messwerte nicht direkt auf die klassischen Rotationsversuche, welche stationäre Bedingungen voraussetzen, übertragen werden. Aus diesem Grund werden die komplexen Materialparameter mit einem  $*$  dargestellt. Somit ergibt sich für das Schubmodul nun der komplexe Schubmodul.

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} \quad (11)$$

$G^*$  beschreibt somit das gesamte viskoelastische Verhalten einer Messprobe. Mit Hilfe des Vektordiagramms können nun die Informationen von  $G^*$  von der Messsoftware in die beiden Komponenten rein-viskos und rein-elastisch aufgeteilt werden. Hieraus ergeben sich nun zum einen der Speichermodul  $G'$  und der Verlustmodul  $G''$ . Das Speichermodul gibt den elastischen Anteil an, sozusagen das Festkörperverhalten der Messprobe. Das Verlustmodul gibt den viskosen Anteil des viskoelastischen Verhaltens wieder, also das Flüssigkeitsverhalten der Probe.<sup>[103]</sup>

In dieser Arbeit soll mit Hilfe des Rheometers das Aushärteverhalten mittels eines zeitabhängige Oszillationsversuchs bei konstanten Parametern betrachtet werden. Hierbei wird die Scherbelastung bei einem Oszillationversuch konstant gehalten, indem unter konstanten dynamisch- mechanischen Bedingungen gearbeitet wird. Dies bedeutet, dass sowohl die Amplitude als auch die Frequenz während der Messung konstant gehalten wird. Für die Messungen wird außerdem die Messtemperatur stabil gehalten. Als Ergebnis dieser Messung wird die zeitabhängige Funktion von  $G'$  und  $G''$  ausgewertet. Hierbei sind zwei Zeitpunkte von Interesse. Zum einen der Punkt  $t_{CR}$ , er liegt am Kurvenanstieg der  $G'$ -Funktion und beschreibt damit den Beginn eines Gelbildungsprozesses bzw. einer chemischen Aushärtereaktion. Des Weiteren ist der Zeitpunkt  $t_{SR}$  am Schnittpunkt von  $G' = G''$  von großer Bedeutung, da dieser den Sol-/Gel-Übergangspunkt beschreibt, der oft auch als Gelpunkt bezeichnet wird. Außerdem werden häufig die endgültig erreichten Endwerte von  $G'$  und  $G''$  ausgewertet.<sup>[103]</sup>

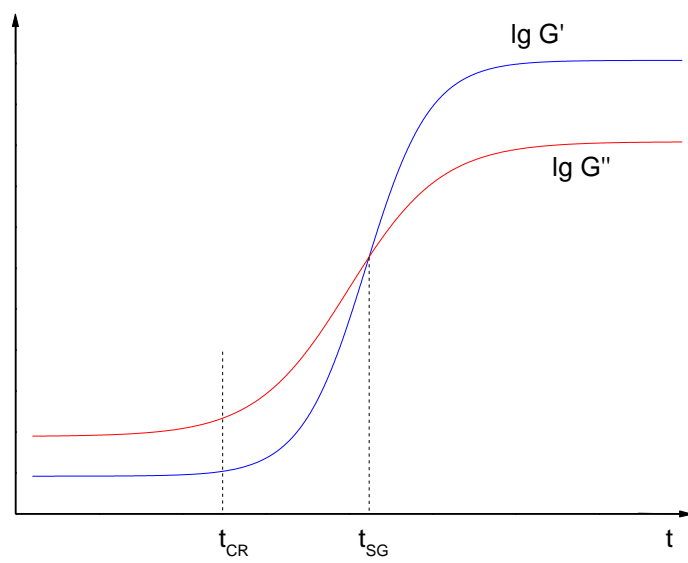
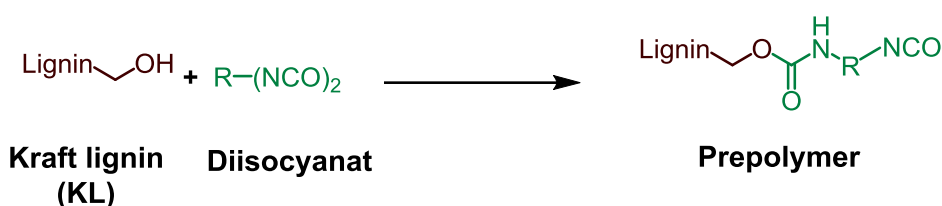


Abbildung 4-7: Zeitabhängige Funktion von  $G'$  und  $G''$  einer gelbildenden oder aushärtenden Messprobe als halblogarithmische Darstellung.  $t_{CR}$  stellt den Beginn der Gelbildung oder Aushärtung dar und  $t_{SG}$  den Sol-/Gel-Übergang mit  $G'=G''$ .

## 5. Synthese von reaktiven Building Blocks

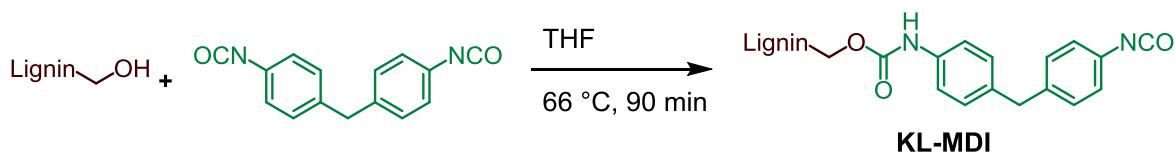
### 5.1. Modifikation mit Isocyanaten

Kraft Lignin besitzt als funktionelle Gruppen überwiegend Hydroxygruppen. Da diese eher unreaktiv sind und somit für den späteren Einbau in einen Polyurethanschaum weniger geeignet sind, soll die Reaktivität des Lignins erhöht werden. Hierfür sollen die Hydroxygruppen des Lignins mit einem Diisocyanat über die Bildung einer Urethanbindung modifiziert werden. Auf diese Weise erhält das Lignin durch eigene Isocyanatgruppen nicht nur eine Erhöhung, sondern auch eine Umpolung der Reaktivität. In Schema 5-1 ist die allgemeine Reaktionsgleichung für diese Reaktion zu finden.



Schema 5-1: Allgemeine Reaktionsgleichung der Modifizierung von Lignin mit einem Diisocyanat.

Im Folgenden sollen nun ein optimaler Isocyanatgehalt für das Lignin ermittelt werden. Hierfür wird die Reaktion zunächst mit dem kommerziell gut verfügbaren Methyldiphenylisocyanat (MDI) (Schema 5-2) durchgeführt und später mit weiteren Isocyanaten.



Schema 5-2: Reaktionsgleichung der Modifizierung von Kraft Lignin mit Methyldiphenylisocyanat in THF bei 66°C mit einer Reaktionszeit von 90 Minuten.

Zunächst wird die Zugabebedingung bei der Synthese optimiert. Zum einen wird bei Zugabe A das MDI zu einer vorgelegten Ligninlösung getropft. Bei Zugabe B hingegen wird das MDI vorgelegt und die Ligninlösung wird zugetropft. Die Reaktionsbedingungen werden in Anlehnung an das Paper von Singh und Mitarbeitern verwendet.<sup>[35]</sup> In dieser Arbeit wird das Lignin vorgelegt und die MDI-Lösung getropft.

Um nachzuweisen, dass die Funktionalisierung erfolgreich war, werden IR-Spektren der Produkte aufgenommen (siehe Abbildung 5-1). Aufgrund der NCO-Funktionalisierung ist nun bei etwa 2260 cm<sup>-1</sup> eine für Isocyanate charakteristische Bande aufgetreten, wodurch die Funktionalisierung erfolgreich nachgewiesen werden kann.

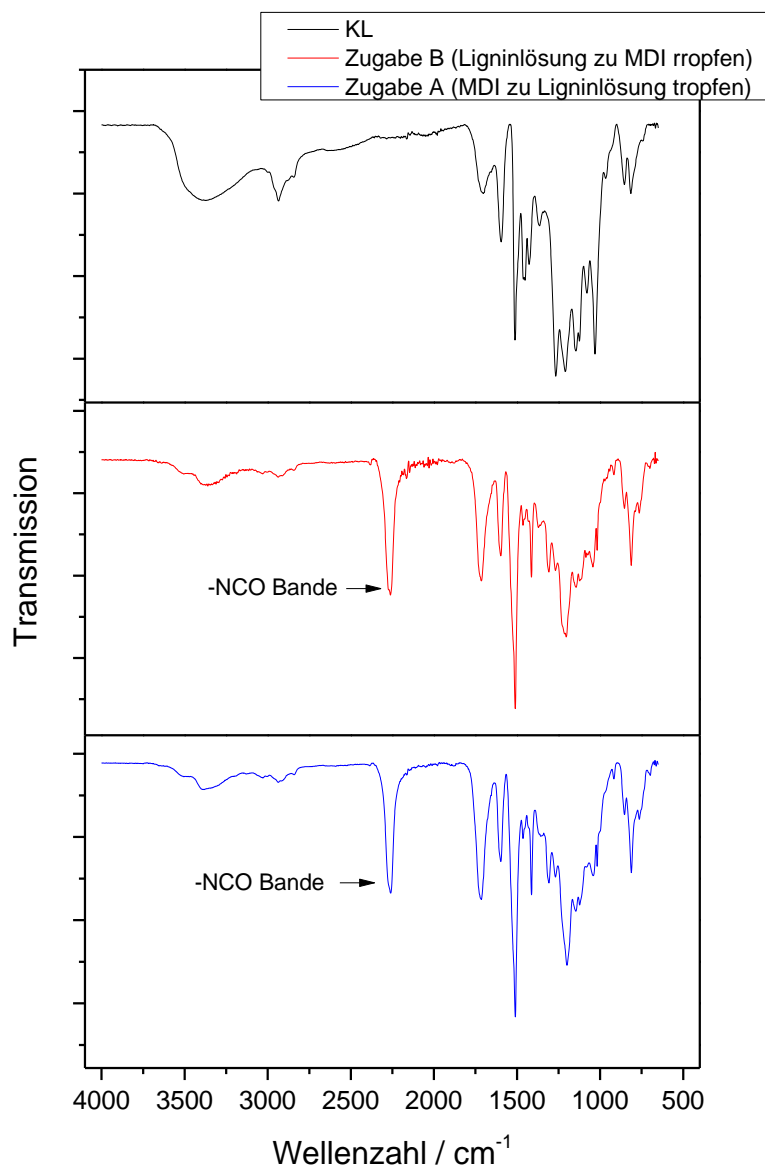


Abbildung 5-1: IR-Spektren des mit MDI modifizierten Kraft Lignins nach Zugabe A (MDI zu einer Ligninlösung tropfen) und Zugabe B (Ligninlösung zu MDI tropfen), als Referenzspektrum unmodifiziertes Kraft Lignin.

In der nachfolgenden Tabelle 5-1 sind die für die Umsetzung signifikanten Absorptionsbanden, die mittels IR- Spektroskope beobachtet wurden aufgelistet.

Tabelle 5-1: Vergleich und Zuordnung der Absorptionsbanden von unmodifiziertem Lignin und MDI-funktionalisiertem Lignin.<sup>[104]</sup>

$\bar{\nu}_{\text{KL}}$ /cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{\text{KL-MDI}}$ /cm <sup>-1</sup>	Schwingungstyp	Zuordnung
3386	3512	$\nu$ (OH)	Alkohole, Phenole
	3367	$\nu$ (NH)	Amin
2936	2942	$\nu$ (C-H)	Methyl- und Methylengruppen
	2260	$\nu$ (N=C=O)	Isocyanat
1703	1711	$\nu$ (C=O)	Carbonylverbindungen
1595	1597	Aromatische Ringschwingungen	Aromat
1512	1516	Aromatische Ringschwingungen	Aromat
1452	1454	$\delta$ (OCH <sub>3</sub> , CH)	Ether, Alkan (CH <sub>2</sub> )
1427	1413	$\delta$ (CH)	Alkane (CH <sub>3</sub> )
1364	1367	$\delta$ (OH <sub>in plane</sub> )	Phenole, Alkohole
-	1306	Ringschwingungen mit $\nu$ (C=O)	Aromaten
1267	1260	Aromatische Gerüstschwingungen; $\nu$ (S=O, C=S)	Aromat; Schwefelverbindungen
1210	1209	$\nu$ (C-C, C-O, C=O)	Carbonsäureester, Ether
1146	1152	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
1124	1116	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
1079	1076	$\delta$ (CO) $\nu$ (S=O, C=S)	2° Alkohol, aliphatische Ether Schwefelverbindungen
1031	917	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
855; 816	855; 804	$\delta$ (=CH)	1,2-disubstituierte Benzole, 1,2,4-trisubstituierte Benzole

Bei beiden Funktionalisierungsreaktionen ist eine zusätzliche Bande bei 2260 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, was auf die erfolgreiche Isocyanatfunktionalisierung hindeutet. Neben der für Isocyanate charakteristischen Absorptionsbande ist auch eine Änderung bei 3380 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Das unmodifizierte Lignin weist eine Absorptionsbande in diesem Bereich auf, welche durch die Hydroxygruppe hervorgerufen wird. In den Spektren der funktionalisierten Lignine sind hingegen in diesem Bereich zwei Absorptionsbanden zu erkennen, eine Bande bei 3512 cm<sup>-1</sup> und eine bei 3367 cm<sup>-1</sup>. Durch die Funktionalisierung wird das Isocyanat kovalent



über eine Urethangruppe an das Lignin gebunden. Bei dem in der Urethangruppe enthaltenen Stickstoff handelt es sich um ein sekundäres Amin, welches durch die Bande bei  $3367\text{ cm}^{-1}$  abgebildet wird. Dies deutet ebenfalls auf eine erfolgreiche Funktionalisierung hin.

Nach dem an dieser Stelle qualitativen Nachweis für eine erfolgreiche Isocyanatfunktionalisierung des Lignins mittels FT-IR, wird nun der NCO-Gehalt mittels Titration quantitativ ermittelt. Die genaue Bestimmung erfolgt mit Hilfe einer Rücktitration, welche in Kapitel 4.1 genauer erläutert wurde.

Tabelle 5-2: Isocyanatgehalt nach Modifizierung durch Methode A und B, ermittelt durch Titration.

Reaktionsbedingungen	NCO Gehalt	NCO Gehalt
	[%NCO]	[mmol/g]
<b>Zugabe A, 90°C, 90min</b>	$4,36 \pm 0,36$	$1,04 \pm 0,085$
<b>Zugabe B, 90°C, 90min</b>	$4,56 \pm 0,15$	$1,09 \pm 0,036$

Anhand der Ergebnisse in Tabelle 5-2 der Titration ist zu erkennen, dass zwischen den beiden Methoden kein Unterschied im Isocyanatgehalt erhalten wird. Da bei Zugabe B mit  $1,09\text{ mmol/g}$  der etwas höhere Gehalt an Isocyanatgruppen erhalten wird, soll in den nachfolgenden Experimenten immer Zugabe B verwendet werden. Somit wird weiterhin die nicht-literatur-bekannte Methode verwendet. Es spricht außerdem für diese Art der Synthese, dass hier eine geringere Vernetzung erwartet wird. Da das Lignin langsam in einen Überschuss an Isocyanat getropft wird, können die Hydroxygruppen direkt mit den Isocyanaten reagieren. Somit ist jeweils eine der NCO-Gruppen gebunden und durch den großen Überschuss reagiert diese freien Gruppen am gebundenen MDI werden intramolekulare Vernetzungen unwahrscheinlich gemacht. Es kann eine Vernetzung jedoch nicht ausgeschlossen werden, in geringer Masse wird diese wahrscheinlich dennoch stattfinden.

Neben dem Einfluss von verschiedenen Isocyanaten soll auch der Einfluss von verschiedenen Ligninen untersucht werden. Hierfür wird das wie zuvor verwendete Kraft Lignin (KL) betrachtet, aber auch ein Organosolv-Lignin (OSL). Es wird außerdem noch Ethylacetat-extrahiertes Kraft Lignin (EAL) verwendet. Durch die Extraktion werden kurzkettige Ligninmoleküle herausgelöst, wodurch das Lignin eine homogenere Molmassenverteilung erhält. In der folgenden Abbildung 5-2 sind die IR-Spektren der unmodifizierten Lignine zu finden.

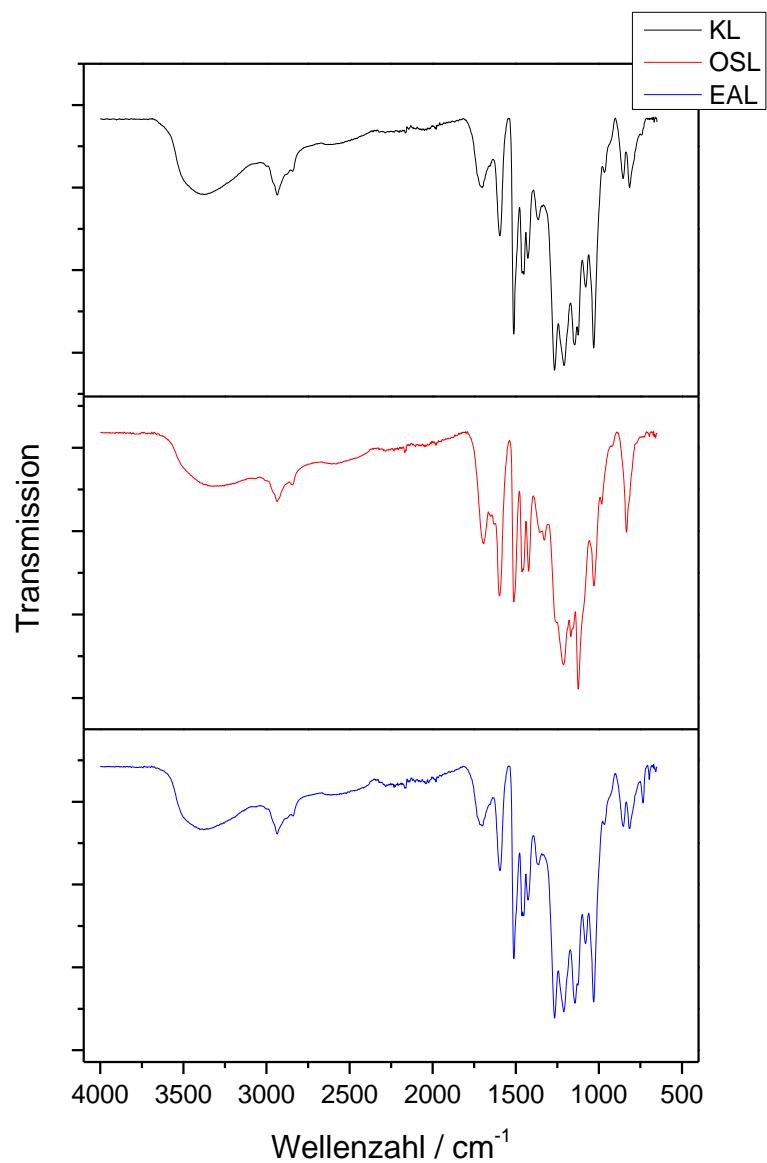


Abbildung 5-2: FT-IR Spektren von unmodifiziertem Kraft-Lignin (schwarz), Organosolv-Lignin (rot) und Ethylacetat-extrahierten Lignin (blau).

In der nachfolgenden Tabelle 5-3 sind die mittels IR- Spektroskopie aufgenommenen Absorptionsbanden der drei Ligninarten und die Zuordnung der Absorptionsbanden aufgeführt.

Tabelle 5-3: Vergleich und Zuordnung der Absorptionsbanden von Kraft-Lignin (KL), Organosolv-Lignin (OSL) und Ethylacetat-extrahierten Lignin (EAL) und ihre Schwingungstypen und Zurordnung.<sup>[104]</sup>

$\bar{\nu}_{KL}$ /cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{OSL}$ /cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{EAL}$ /cm <sup>-1</sup>	Schwingungstyp	Zuordnung
3386	3323	3394	v (OH)	Alkohole, Phenole
2936	2938	2937	v (C-H)	Methyl- und Methylengruppen
1703	1697	1706	v (C=O)	Carbonylverbindungen
1595	1598	1595	Aromatische Ringschwingungen	Aromat
1512	1512	1512	Aromatische Ringschwingungen	Aromat
1452	1462	1463	$\delta$ (OCH <sub>3</sub> , CH)	Ether, Alkan (CH <sub>2</sub> )
1427	1422	1426	$\delta$ (CH)	Alkane (CH <sub>3</sub> )
1364	1356	1368	$\delta$ (OH <sub>in plane</sub> )	Phenole, Alkohole
-	1326	-	Ringschwingungen mit v (C=O)	Aromaten
1267	-	1267	Aromatische Gerüstschwingungen; v (S=O, C=S)	Aromat; Schwefelverbindungen
1210	1212	1211	v (C-C, C-O, C=O)	Carbonsäureester, Ether
1146	1169	1145	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
1124	1124	-	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
1079	-	1080	$\delta$ (CO) v (S=O, C=S)	2° Alkohol, aliphatische Ether Schwefelverbindungen
1031	1030	1032	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
855; 816	984; 833	854; 814	$\delta$ (=CH)	1,2-disubstituierte Benzole, 1,2,4-trisubstituierte Benzole

Werden die drei Spektren miteinander verglichen, fällt auf, dass die Absorptionsbanden bei sehr ähnlichen Wellenzahlen auftreten. Es wird beobachtet, dass bei Organosolv-Lignin die Absorptionsbanden bei 1270 cm<sup>-1</sup> (Aromat, Schwefelverbindungen) und bei 1080 cm<sup>-1</sup> (2° Alkohol, Ether; Schwefelverbindungen) nicht detektiert werden können. Das Fehlen der Banden kann auf das Herstellungsverfahren zurückgeführt werden. Beim Organosolv-Verfahren werden im Gegensatz zu dem Kraft-Verfahren nur organische Lösemittel verwendet und keine Sulfide, wodurch hier demnach keine Rückstände von Schwefelverbindungen enthalten sind.

Nun werden die Lignine mit MDI nach Methode B wie zuvor beschrieben funktionalisiert. In Abbildung 5-3 sind die IR-Spektren der funktionalisierten Lignine dargestellt.

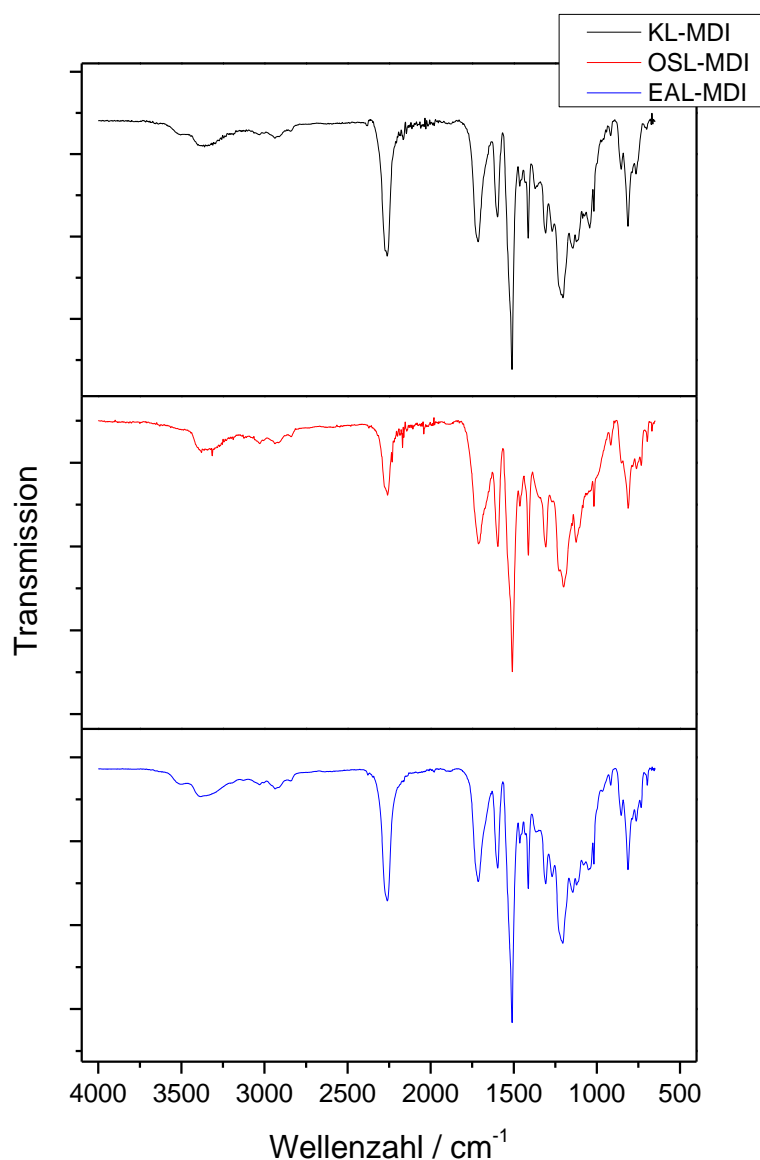


Abbildung 5-3: FT-IR Spektren von Kraft-Lignin (schwarz), Organosolv- Lignin (rot) und Ethylacetat extrahiertem Lignin nach der Modifizierung mit MDI nach Methode B.

In der nachfolgenden Tabelle 5-4 sind die neu hinzugekommenen Absorptionsbanden, welche durch die Funktionalisierung auftreten, aufgelistet. Die Zuordnung der unveränderten Banden ist in Tabelle 5-3 zu finden.

Tabelle 5-4: Vergleich und Zuordnung der Absorptionsbanden der mit MDI funktionalisierten unterschiedlichen Ligninarten.<sup>[104]</sup>

$\bar{\nu}_{\text{DKL-MDI}}$ /cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{\text{OSL-MDI}}$ /cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{\text{EAL-MDI}}$ /cm <sup>-1</sup>	Schwingungstyp	Zuordnung
3511	3323	3519	$\nu$ (OH)	Alkohol, Phenol
3373		3386	$\nu$ (NH)	Amin
3041	3032	3032	$\nu$ (CH)	-CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>
2260	2260	2260	$\nu$ (N=C=O)	Isocyanat

Werden die erhaltenen Spektren der funktionalisierten Lignine verglichen, ist zu sehen, dass eine qualitative Umsetzung aller Ligninarten analog zur Transformation von Kraft Lignin erfolgreich nachgewiesen werden kann. Die charakteristische Absorptionsbande der NCO Schwingung ist bei 2260 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Desweiteren wird die Absorptionsbande bei 3300 cm<sup>-1</sup> der unmodifizierten Lignine nun in zwei Banden aufgespalten. Zum einen ist eine Absorptionsbande bei 3515 cm<sup>-1</sup> der OH-Streckschwingung und zum anderen die NH-Streckschwingung bei 3380 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Alle drei Ligninarten konnten somit erfolgreich mit MDI ohne weitere Zusätze von Katalysatoren funktionalisiert werden.

Den nun enthaltenen NCO Gehalt lässt sich wieder mit Hilfe der Rücktitration bestimmen. In der folgenden Tabelle 5-5 sind die erhaltenen NCO- Gehalte durch die Titration aufgelistet.

Tabelle 5-5: Isocyanatgehalt von Kraft- Lignin (KL-MDI), Organosolv- Lignin (OSL-MDI) und Ethylacetat extrahiertes Lignin (EAL-MDI) nach der Modifizierung mit MDI.

	NCO Gehalt [%NCO]	NCO Gehalt [mmol/g]
<b>KL-MDI</b>	4,48±0,17	1,06±0,04
<b>OSL-MDI</b>	3,80±0,38	0,90±0,09
<b>EAL-MDI</b>	3,33±0,20	0,79±0,05

Werden nun die NCO-Gehalte der verschiedenen modifizierten Ligninarten verglichen, ist zu sehen, dass mit Kraft-Lignin der höchste Funktionalisierungsgrad mit einem NCO-Gehalt von 1,06±0,04 mmol/g erreicht werden konnte. Ethylacetat-extrahiertes Lignin führt zu der geringsten Funktionalisierung. Die unterschiedlichen NCO-Gehalte sind auf die im Lignin vorhandenen unterschiedlich reaktiven Hydroxygruppen zurückzuführen. Da sich die Isocyanatgehalte nicht signifikant voneinander unterscheiden, aber Kraft Lignin am wirtschaftlichsten ist, werden die nachfolgenden Versuche mit diesem durchgeführt.

Im Folgenden soll nun der Einfluss von verschiedenen Diisocyanaten auf die Modifizierung untersucht werden. Hierfür wird neben dem bereits verwendeten Methyldiphenylisocyanate (MDI) auch noch die kommerziell erhältlichen Verbindungen Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und Hexamethyldiisocyanat (HDI) verwendet. Die erhaltenen Produkte sind in der folgenden Abbildung 5-4 dargestellt.

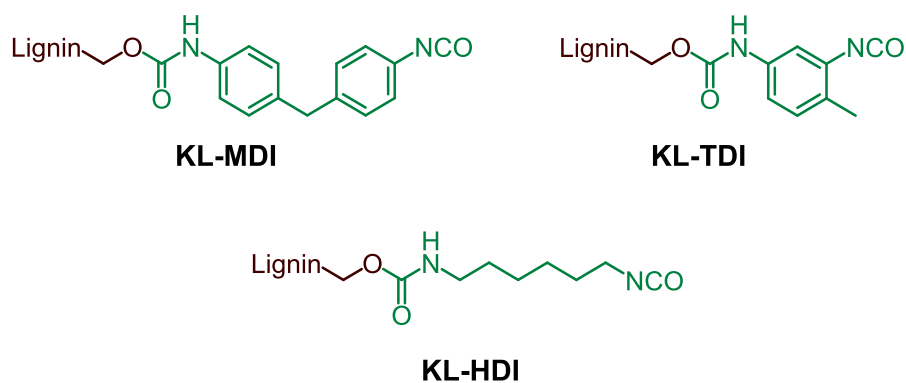


Abbildung 5-4: Modifizierte Lignine mit Methyldiphenylisocyanate (MDI), Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und Hexamethyldiisocyanat (HDI).

Zunächst wird ebenfalls wie bei den Versuchen zuvor ein IR-Spektrum aufgenommen, um die erfolgreiche Funktionalisierung zu überprüfen. Die IR-Spektren der unterschiedlich funktionalisierten Lignine sowie des unfunktionalisierten Lignins sind in Abbildung 5-5 abgebildet.

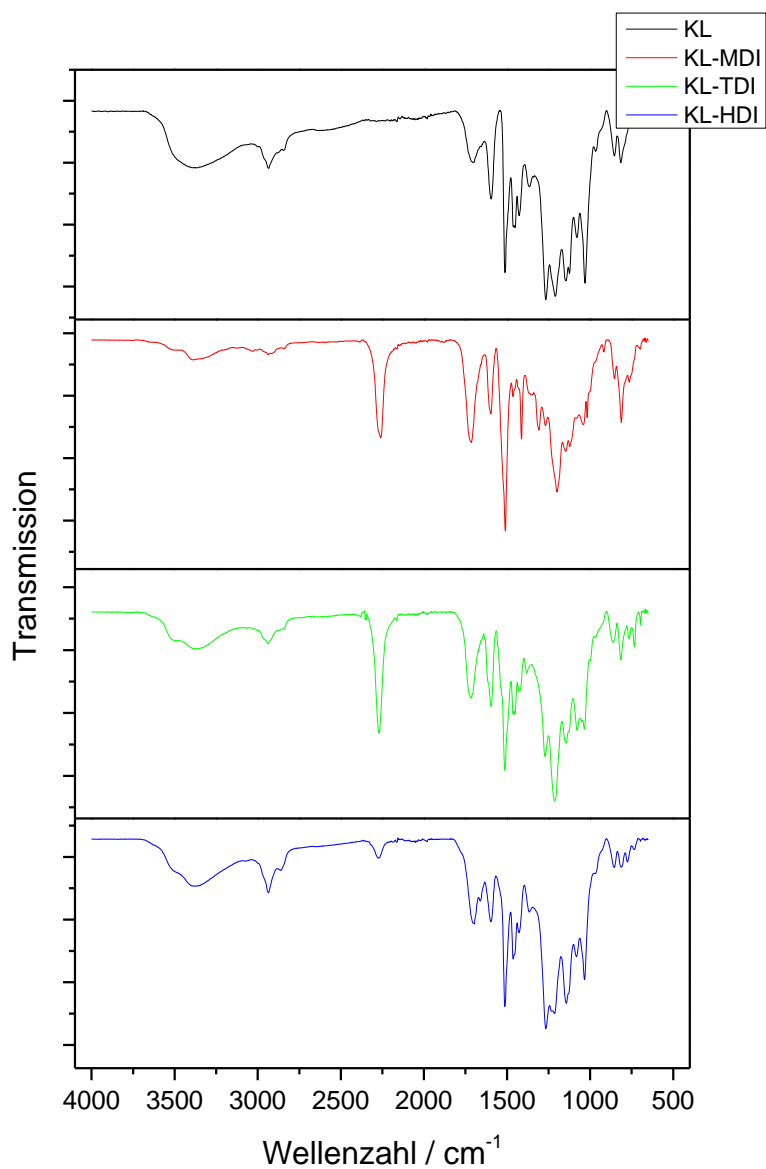


Abbildung 5-5: FT-IR-Spektrum von funktionalisiertem Lignin nach der Reaktion mit MDI, TDI und HDI. Als Referenzspektrum unmodifiziertes Kraft Lignin.

Die Unterschiede in den FT-IR-Spektren zwischen dem unfunktionalisierten Lignin und den funktionalisierten Ligninen sind in der nachfolgenden Tabelle 5-6 aufgeführt.

Tabelle 5-6: Zuordnung und Unterschiede der Absorptionsbanden von nicht modifiziertem Kraft-Lignin, sowie von MDI-, TDI- und HDI-funktionalisiertem Kraft-Lignin.<sup>[104]</sup>

$\bar{\nu}_{\text{KL}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{KL-MDI}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{KL-TDI}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{KL-HDI}}$ / $\text{cm}^{-1}$	Schwingungstyp	Zuordnung
3386	3512	3510	3494	$\nu$ (OH)	Alkohol, Phenol
	3367	3374	3383	$\nu$ (NH)	Amin
2936	2942	2844	2855	$\nu$ (C-H)	Methyl- und Methylengruppen
-	2260	2260	2260	$\nu$ (N=C=O)	Isocyanat
1510	1510	1510	1510	$\nu$ (C=O)	Carbonylgruppe
1703	1711	1718	1704	$\nu$ (C=O)	Carbonylverbindungen
1595	1597	1593	1596	Aromatische Ringschwingungen	Aromat
1512	1516	1513	1513	Aromatische Ringschwingungen	Aromat
1452	1454	1457	1458	$\delta$ (OCH <sub>3</sub> , CH)	Ether, Alkan (CH <sub>2</sub> )
1427	1413	1422	1429	$\delta$ (CH)	Alkane (CH <sub>3</sub> )
1364	1367	1381	1363	$\delta$ (OH <sub>in plane</sub> )	Phenole, Alkohole
-	1306	-	-	Ringschwingungen mit $\nu$ (C=O)	Aromaten
1267	1260	1266	1266	Aromatische Gerüstschwingungen; $\nu$ (S=O, C=S)	Aromat; Schwefelverbindungen
1210	1209	1214	1217	$\nu$ (C-C, C-O, C=O)	Carbonsäureester, Ether
1146	1152	1147	1144	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
1124	1116	1108	1126	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
1079	1076	1078	1081	$\delta$ (CO) $\nu$ (S=O, C=S)	2° Alkohol, aliphatische Ether Schwefelverbindungen
1031	917	1033	1032	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
855; 816	855; 804	865; 813	855; 810	$\delta$ (=CH)	1,2-disubstituierte Benzole, 1,2,4-trisubstituierte Benzole



Analog zu der Umsetzung von Kraft Lignin mit MDI kann die erfolgreiche Funktionalisierung mit weiteren Diisocyanaten qualitativ mittels IR- Spektroskopie nachgewiesen werden. Bei den Spektren ist die charakteristischen Banden bei  $2260\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, welche auf die neu hinzugekommene NCO-Gruppe zurückzuführen ist. Ebenfalls ist eine Änderung bei  $3380\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Durch die Modifizierung sind nun zwei Absorptionsbanden bei  $3510\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3380\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Die Absorptionsbande bei  $3510\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für OH-Streckschwingungen, die Absorptionsbande bei  $3380\text{ cm}^{-1}$  ist auf NH-Streckschwingungen zurückzuführen, welche durch die Urethanbindung zurückzuführen ist. Es kann gezeigt werden, dass Kraft Lignin mit allen drei Diisocyanaten funktionalisiert werden kann.

Auch bei diesen modifizierten Ligninen wird der NCO Gehalt per Titration bestimmt, außerdem wird der Stickstoffgehalt mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt (siehe Tabelle 5-7).

Tabelle 5-7: Isocyanatgehalte des modifizierten Kraft- Lignins mit MDI, TDI und HDI durch Titration und Elementaranalyse bestimmt.

	Gesamter NCO Gehalt <sup>a</sup>	Umsetzung <sup>b</sup>	Freie NCO <sup>c</sup>	Freie NCO
	[mmol/g]	[mol.-%]	[mmol/g]	[mol.-%]
<b>KL-MDI</b>	$1,89 \pm 0,01$	$32,03 \pm 0,13$	$1,06 \pm 0,04$	56
<b>KL-TDI</b>	$1,14 \pm 0,01$	$19,32 \pm 0,19$	$1,14 \pm 0,18$	100
<b>KL-HDI</b>	$0,97 \pm 0,07$	$16,44 \pm 1,15$	$0,64 \pm 0,04$	66

<sup>a</sup>Gesamtmenge der Diisocyanate, die durch die mittels Elementaranalyse bestimmte Reaktion an das Lignin gebunden wurden; <sup>b</sup>molarer Prozentsatz der OH-Gruppen, die aufgrund der Ergebnisse der Elementaranalyse reagiert haben; Löslichkeit in 0,1 M NaOH-Lösung; <sup>c</sup>Bestimmt durch potentiometrische Titration.

Für eine qualitative Auswertung der Ergebnisse wurde die Menge der Diisocyanatmoleküle, die nach der Reaktion mit den OH-Gruppen des Lignins reagiert haben, durch eine Untersuchung des Stickstoffgehalts mittels Elementaranalyse erhaltenen. Bei der MDI-Funktionalisierung wurden  $1,89\text{ mmol/g}$  der Hydroxylgruppen des Lignins mit den Diisocyanatmolekülen modifiziert, dies entspricht einer Umwandlung von 32 mol% der theoretischen Ausbeute. Bei der Funktionalisierung von Lignin mit TDI wird ein niedrigerer NCO-Gehalt von  $1,14\text{ mmol/g}$  erreicht. Bei KL-HDI hingegen wurden  $0,97\text{ mmol/g}$  Isocyanatanteile an das Lignin gebunden. Dieser Trend wird dadurch verursacht, dass Lignin ein sehr heterogenes Biomolekül mit unterschiedlich reaktiven Hydroxylgruppen ist. 16,44 mol.-% der OH-Gruppen können durch jedes Diisocyanat leicht umgewandelt werden. Wenn diese Menge abreagiert ist, gibt es zwei Faktoren als Ursache dafür, dass mit Hilfe von MDI deutlich mehr unreaktive OH-Gruppen funktionalisiert werden können als mit TDI. Beide Gründe werden durch die geringe Reaktivität der NCO-Gruppe in Position 2 des TDI verursacht.<sup>[105]</sup> Erstens wird die Konzentration der Isocyanate in Lösung während der Reaktion des TDI verringert, zweitens kann die Reaktivität

---

des zweiten NCO nicht hoch genug sein, um weiter intramolekular mit dem Lignin zu reagieren. Um die Auswirkungen der letztgenannten Reaktion (Lignin-Lignin-Homovernetzung) zu untersuchen, wurde die Menge der freien Isocyanatgruppen mittels potentiometrischer Titration untersucht. Die freien NCO- Gruppen ergeben sich aus den ungebundene NCO-Gruppen dividiert durch die mit Hilfe der Elementaranalyse ermittelten Menge der gesamten Diisocyanate. Somit wird gezeigt, dass der Grad der unerwünschten Vernetzung bei der Synthese von KL-MDI aufgrund der höchsten Reaktivität des Präpolymers am höchsten ist. Die Reaktivität der NCO-Gruppe in Position 2 von TDI kann als niedrig angesehen werden, sobald die andere NCO-Gruppe (in Position 4) nicht mehr reagiert. Folglich ist die Vernetzung von KL-TDI wie folgt vernachlässigbar (freie NCO = 100 %). HDI kann generell als nicht reaktiv angesehen werden und daher wird erwartet, dass die Homovernetzung vernachlässigbar ist. Entgegen den Erwartungen wurde ein signifikanter Vernetzungsgrad ermittelt (freier NCO = 66 mol%). Die Gründe dafür könnten darin liegen, dass HDI zum einen keine Areneinheiten zur Verfügung stellt, die die Freiheitsgrade durch Aren-Aren-Wechselwirkungen mit dem Ligninkern einschränken könnten und zum anderen einen Abstand und viel flexiblere Bindungen als die anderen Isocyanate aufweist und daher in der Lage ist, sterische Beschränkungen des Lignins zu umgehen. Diese Effekte könnten die intermolekulare Homovernetzung beschleunigen.

Darüber hinaus wurden Untersuchung von der Reaktionskinetik der Reaktion der synthetisierten Präpolymere auf Ligninbasis zu Carbamaten unter der Verwendung eines Polyols mit primären Hydroxylgruppen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die Kinetik der Reaktion der Ligninpräpolymere mittels FTIR-Spektroskopie nach der Methode von Barreiro und seinen Mitarbeitern untersucht.<sup>[43, 82]</sup> Hier wurde die Kinetik der Reaktion zwischen Lignin, MDI und der Polyolkomponente PCL (Polycaprolactone) betrachtet. Um die Ergebnisse besser mit diesen Literaturdaten vergleichen zu können, wurde nach dieser literaturbekannten Synthese vorgegangen und die gleiche Polyolverbindung (PCL) verwendet. Zur Untersuchung wurde das funktionalisierte Lignin mit Polycaprolacton (PCL530) umgesetzt und der Reaktionsverlauf wurde mit einem FT-IR-ATR überwacht. Zu diesem Zweck wurde eine Mischung aus PCL (5,4 g, 10,18 mmol, 200 mg KOH/g), dem gewünschten Ligninpräpolymer (0,4 mmol) und THF (30 ml) bei 66 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Das Isocyanat-Absorptionsbande liegt bei ca. 2270 cm<sup>-1</sup> und durch den Abfall in der Intensität dieser Bande kann Isocyanatumwandlung während der Polymerisation überwacht werden. In Abbildung 5-6 werden die experimentell gemessenen FTIR- Spektren exemplarisch für KL-MDI dargestellt.

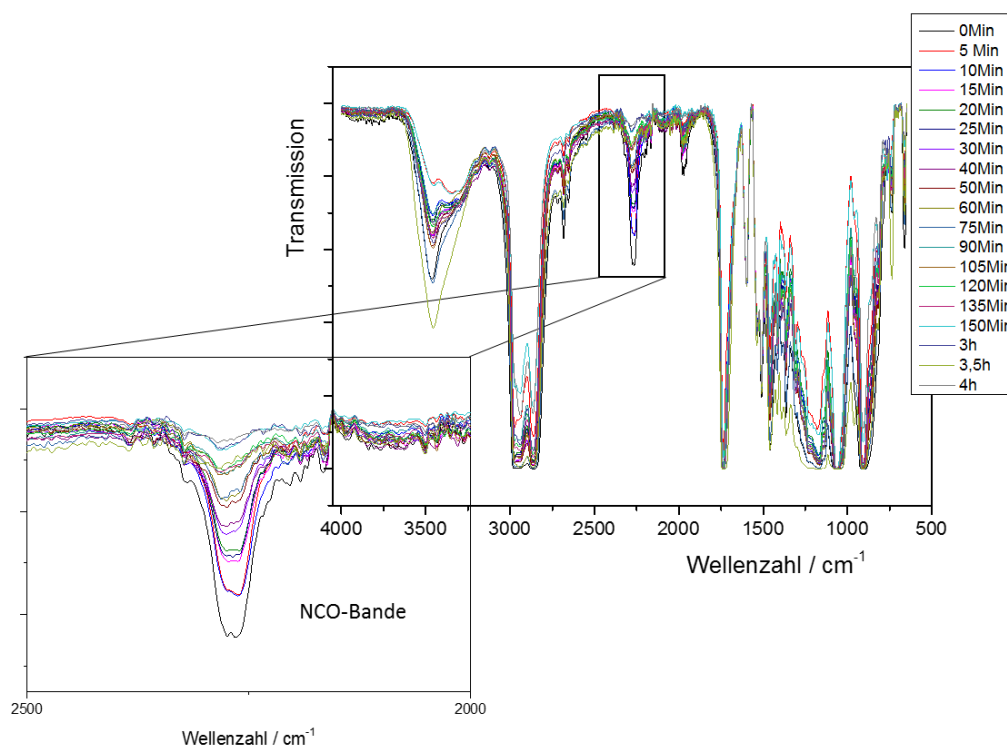


Abbildung 5-6: Darstellung der experimentell gemessenen FTIR- Spektren über die Zeit während der Kinetikmessung von KL-MDI und PCL in THF mit Vergrößerung der NCO-Bande.

Die Quantifizierung basiert auf dem Lambert-Beer'sches Gesetz und die Gültigkeit für die Isocyanatabsorption ist in der Literatur gut etabliert.<sup>[106],[107],[108]</sup>

Die erhaltenen Daten soll nach einer Kinetik 1. Ordnung betrachtet werden, da die Komponente PCL in einem Überschuss zugegeben wird, ist die Reaktion nur von einem Prozess abhängig und keine Diffusion wird dabei betrachtet. Die Hydroxylgruppen des PCL sind damit überall für das Lignin verfügbar und somit wird die reine Reaktion zwischen dem KL-NCO und PCL betrachtet. In den Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 sind die Ergebnisse der Kinetikmessungen von KL-MDI und KL-HDI mit PCL zu finden.

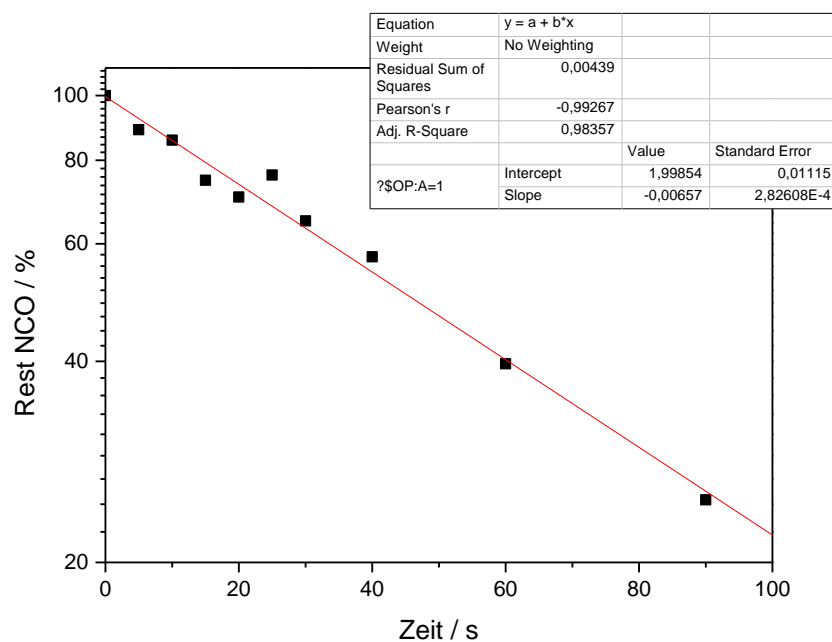


Abbildung 5-7: Kinetikmessung von KL-MDI mit PCL.

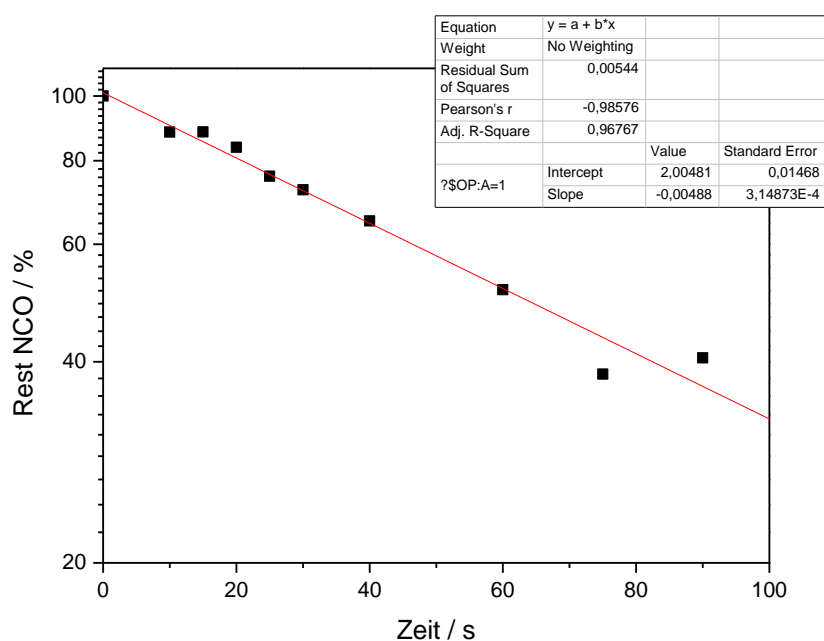


Abbildung 5-8: Kinetikmessung von KL-HDI mit PCL.

Anhand der Kinetikuntersuchungen sind die zuvor vermuteten Unterschiede der Reaktivitäten deutlich zu sehen. Das KL-MDI-modifizierte Lignin reagiert mit der Modelsubstanz wesentlich schneller, woraus sich eine Geschwindigkeitskonstante von 0,00657 ergibt. Bei der Reaktion mit KL-HDI-modifiziertem Lignin hingegen ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von 0,00488. Diese Geschwindigkeitskonstante lassen sich durch die logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung an der Steigung ablesen. Somit konnte eine höhere

Reaktivität des mit MDI modifizierten Lignins gemessen werden als bei dem mit HDI modifiziertem Lignin. Dieses Ergebnis wurde in dieser Form erwartet, da MDI durch seine Aromaten eine deutlich höhere Reaktivität aufweist. Im Gegenzug dazu ist HDI mit seinen aliphatischen Einheiten in seiner Reaktivität wesentlich geringer. Es ist sehr interessant zu sehen, dass die Reaktion von KL-MDI mehr als zwei Stunden dauert. Hingegen sind in der Arbeit von Cateto und Mitarbeitern die Reaktionen zwischen Lignin, MDI und PCL nach etwa 30 Minuten abgeschlossen. Der Grund dafür könnte sein, dass das Reaktionsgemisch von Cateto kleine ungebundene MDI-Moleküle enthält, die in der Lage sein könnten, ein flexibleres System zu erzeugen, so dass die Diffusion des Polyols zum NCO eine untergeordnete Rolle spielt. Da der Prozess jedoch sehr komplex ist und von einer Vielzahl von Parametern abhängt, sollten die gegebenen Experimente derzeit nur qualitativ betrachtet und diskutiert werden.

Zur Unterstützung dieser Kinetikmessungen wurden außerdem noch Dichtefunktionaltheorie Rechnungen durchgeführt. Diese Simulationen wurden von Jochen Rohrer aus dem Arbeitskreis Karsten Albe aus dem Fachgebiet Materialmodellierung der Technischen Universität Darmstadt erstellt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

Ionisationspotenziale und Elektronenaffinitäten wurden mit Hilfe von elektronischen Strukturberechnungen auf der Ebene der generalisierten Gradientenannäherung (GGA[REF\_PBE]) der Dichtefunktionaltheorie (DFT)[REF\_GPAW] durch Vergleich von ladungsneutralen und geladenen Systemen berechnet. Als Modellverbindungen wurden daher die Additionsprodukte von Modelllignin ML (1,3-Diarylpropan-1,2-diol-Derivat) und dem entsprechenden Isocyanat (MDI, TDI und HDI) verwendet (siehe Abbildung 5-9).

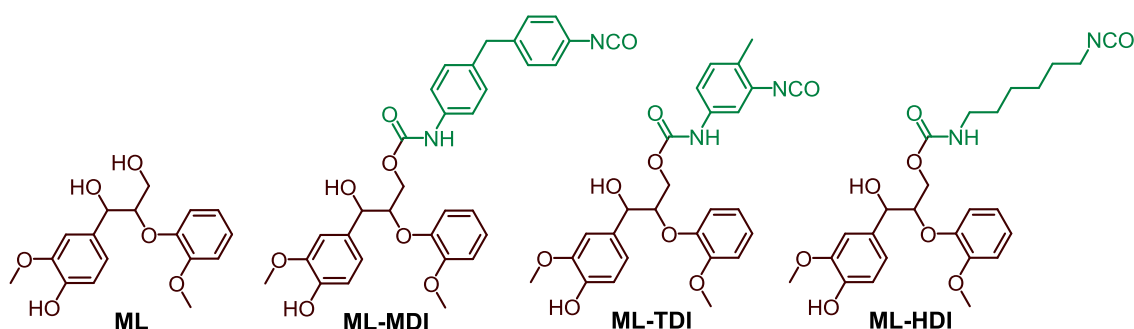


Abbildung 5-9: Modellverbindungen, die für DFT-Berechnungen verwendet werden.

Um nun die verschiedenen Reaktivitäten zu bestimmen, wurden die Ionisationspotenziale und die Elektronenaffinitäten der Modellverbindungen ML-MDI, ML-TDI und ML-HDI berechnet. Infolgedessen korrelieren die theoretischen Daten wie erwartet mit unseren experimentellen Ergebnissen: ML-MDI liefert die höchste berechnete Elektronenaffinität ( $A_{\text{ML-MDI}} = 0,44 \text{ eV}$ ),

während ML-TDI den zweiten ( $A_{\text{ML-TDI}}=0,39 \text{ eV}$ ) und ML-HDI den niedrigsten ( $A_{\text{ML-HDI}}=0,37 \text{ eV}$ ) Wert aufweist. Die Ionisationspotenziale zeigen die gleiche Tendenz:  $I_{\text{ML-MDI}}=6,56 \text{ eV}$ ,  $I_{\text{ML-TDI}}=6,68 \text{ eV}$  und  $I_{\text{ML-HDI}}=6,82 \text{ eV}$  (siehe Abbildung 5-10).

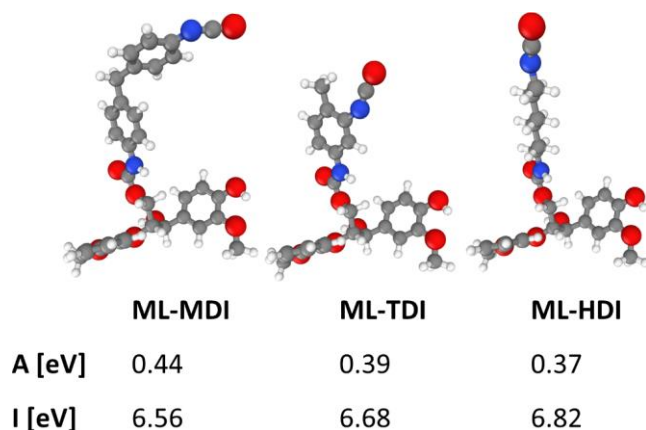


Abbildung 5-10: Elektronenaffinitäten A und Ionisationspotenziale I für Modellverbindungen für ligninbasierte Präpolymere, die durch quantenmechanische Berechnungen (DFT) bestimmt werden. Abbildung adaptiert von M.Zieglowski *et al.* in *Frontiers*, 2019, 7(562) unter CC BY 4.0 verwendet.

Die thermischen Eigenschaften der modifizierten Lignine sollen untersucht werden. Hierfür wurden zum einen thermogravimetrische Analysen (TGA) angefertigt, aber auch Dynamische Differenzkalorimetrie Messungen (DSC). Mit Hilfe der TGA Messungen werden die Masseänderungen und die Temperatur der maximalen Änderung bestimmt. Beginnend bei 25 °C wird der Probenraum unter Stickstoffatmosphäre mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min auf eine Temperatur von 600 °C aufgeheizt und noch weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. In Abbildung 5-11 sind die Messkurven zu sehen und in Tabelle 5-8 die Ergebnisse.

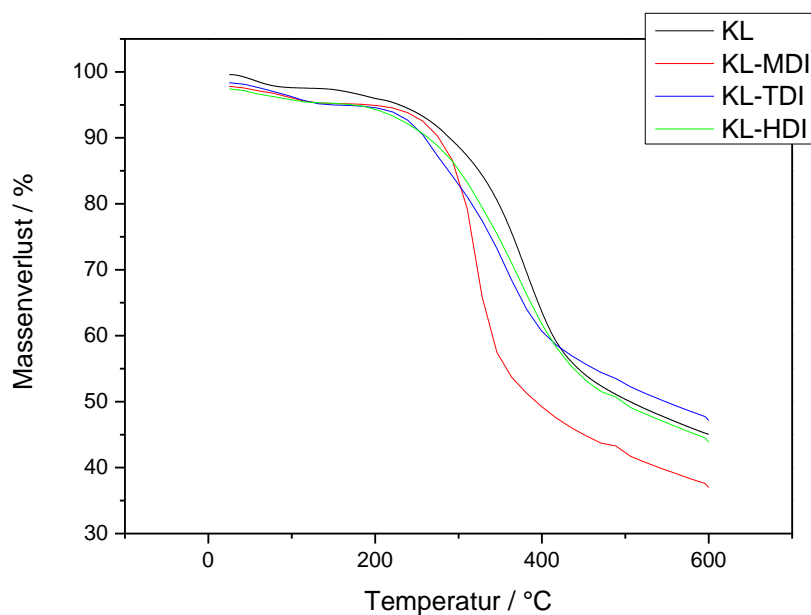


Abbildung 5-11: Messkurven der TGA Messungen von Kraft Lignin und KL-MDI, KL-TDI und KL-HDI, gemessen von 25 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.

Tabelle 5-8: Massenverluste und maximale Zersetzungstemperaturen der TGA Messungen von Kraft Lignin, KL-MDI, KL-TDI und KL-HDI.

	Massenverlust/ %	Zersetzungstemperatur / °C
<b>KL</b>	54,32	383
<b>KL-MDI</b>	64,78	321
<b>KL-TDI</b>	52,90	365
<b>KL-HDI</b>	57,16	385

Anhand der Ergebnisse ist zu sehen, dass die Ergebnisse des Massenverlusts und auch der Temperatur der maximalen Änderung alle in einem ähnlichen Bereich liegen. Beim Vergleich der Massenverluste fällt auf, dass die Ergebnisse alle in einem ähnlichen Größenbereich liegen, lediglich KL-MDI liegt einem Massenverlust von 64,78 % etwas über diesem Bereich. Auch bei der maximalen Zersetzungstemperatur liegen die Werte in einem ähnlichen Bereich mit der Ausnahme von KL-MDI. Dieses liegt mit einer Temperatur von 321 °C etwas unterhalb der anderen Werte. Der höhere Massenverlust bei KL-MDI führt damit auch zu einer niedrigeren Zersetzungstemperatur. Der Grund hierfür kann sein, dass durch die höhere Umsetzung des Lignins mit MDI im Vergleich zu den anderen Isocyanaten und die damit höhere Anzahl an Isocyanatgruppen, diese zu so einem deutlich höheren Massenverlust führen.

Die DSC-Messungen wurden mit einem DSC 1 Star<sup>e</sup> System von Mettler Toledo durchgeführt. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In Abbildung 5-12 ist

beispielhaft die DSC-Messung von KL-MDI aufgeführt und in Tabelle 5-9 sind die Glastemperaturen der modifizierten Lignine aufgelistet.

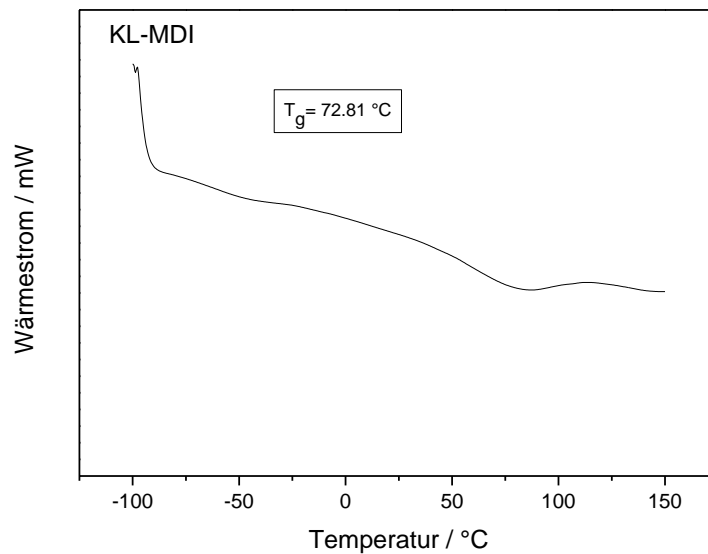


Abbildung 5-12: DSC Messung von KL-MDI, von 100°C bis 150°C unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 5-9: Glastemperaturen von unmodifiziertem Kraft Lignin und den modifizierten Ligninen KL-MDI, KL-TDI und KL-HDI.

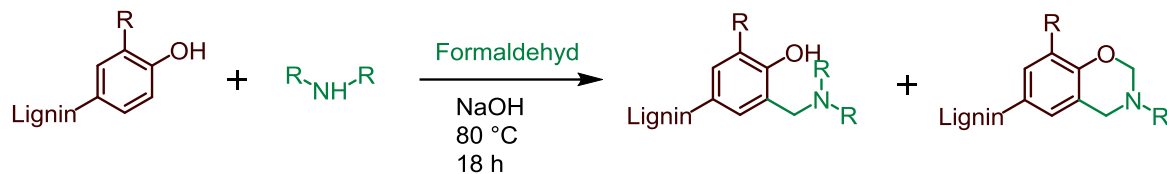
Glastemperatur/ °C		
<b>KL</b>	70	151
<b>KL-MDI</b>	72	--
<b>KL-TDI</b>	82	--
<b>KL-HDI</b>	75	--

Die Glastemperaturen liegen von KL-MDI mit 72 °C und KL-HDI mit 75 °C in einem sehr ähnlichen Bereich. Die Temperatur von KL-TDI liegt mit 82 °C etwas über den Glastemperaturen von KL-MDI und KL-HDI, der Grund hierfür liegt in der geringeren Beweglichkeit von TDI. Sowohl MDI als auch HDI als Seitenkette am Lignin sind durch ihre Struktur zu einer besseren Beweglichkeit fähig und dadurch zu etwas niedrigeren Glastemperaturen. Die Glastemperatur von unmodifiziertem Lignin liegt mit seiner ersten Glastemperatur von 70 °C in dem Bereich der modifizierten Lignine. Die zweite Glastemperatur von 151 °C konnte bei den Messungen der modifizierten Lignine nicht dargestellt werden.



## 5.2. Modifikation mit Mannich Reaktion

Im Weiteren soll nun Lignin für eine weitere Reaktivitätssteigerung mit verschiedenen Aminen mit Hilfe der einer Mannich-Reaktion umgesetzt werden und damit über eine Aminfunktion verfügen (siehe Schema 5-3).



Schema 5-3: Allgemeine Reaktionsgleichung der Mannich Reaktion an Lignin.

Bei den verwendeten Aminen handelt es sich um Ammoniak (KL-NH<sub>3</sub>), 1,3-Propandiamin (KL-PDA) und Diethylentriamin (KL-DETA). Die folgende Abbildung 5-13 zeigt die vermuteten Strukturen der Produkte der Mannich-Reaktionen.

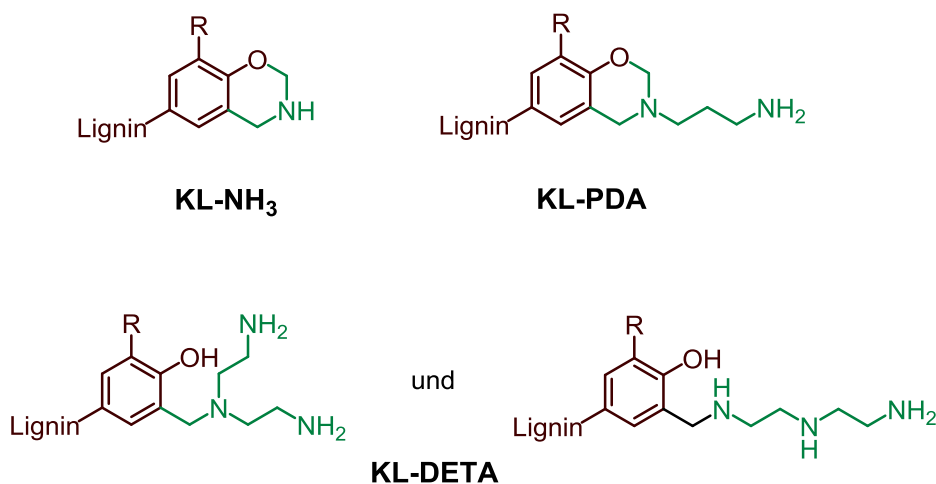


Abbildung 5-13 Vermutete Strukturen der Produkte der Mannich-Reaktion von Lignin mit den verwendeten Aminen.

Bei der Verwendung von Ammoniak als Amin-Komponente entsteht vermutlich ein Benzoxazin. 1,3-Propandiamin führt aufgrund der primären Amingruppen ebenfalls zu einem cyclischen Produkt. Durch den (+I)-Effekt der Alkylgruppen auf das sekundäre Amin des DETA, wird die Nucleophilie des sekundären Amins gegenüber den primären Aminen erhöht, weshalb das Produkt KL-DETA entsteht.

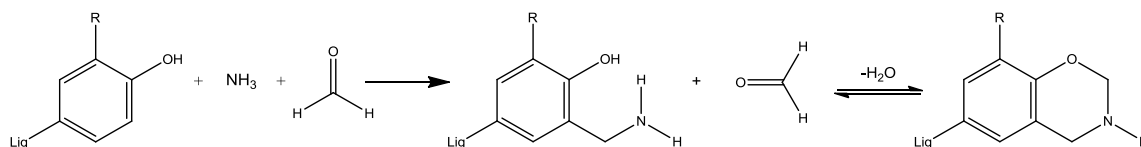


Abbildung 5-14: Reaktionsgleichung von Lignin mit Ammoniak zu einem Benzoxazin.

Für eine qualitative Überprüfung der Aminierung wurde von den modifizierten Ligninen IR-Spektren aufgenommen und mit dem des Kraft-Lignins verglichen. In der folgenden Abbildung 5-15 sind die IR Spektren der Lignine abgebildet.

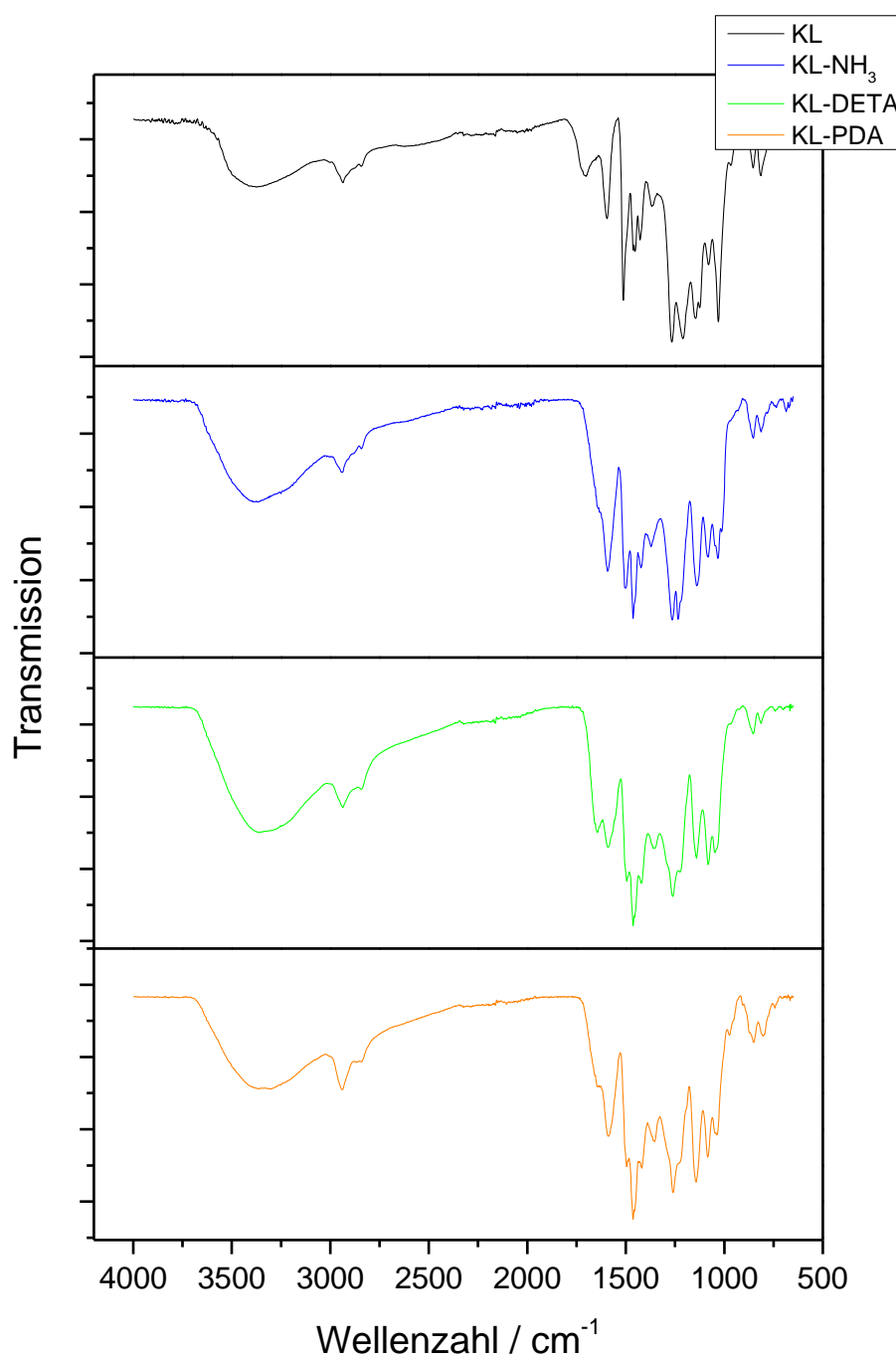


Abbildung 5-15: IR Spektren von Kraft Lignin und den aminierten Ligninen KL-NH<sub>3</sub>, KL-DETA und KL-PDA.

Eine genaue Zuordnung der Signalbanden ist in Tabelle 5-10 zu finden.

Tabelle 5-10: Vergleich und Zuordnung der Adsorptionsbanden für Kraft Lignin, KL-NH<sub>3</sub>, KL-DETA und KL-PDA.<sup>[104]</sup>

$\bar{\nu}_{\text{KL}}$ /cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{\text{KL-NH}_3}$ /cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{\text{KL-DETA}}$ /cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{\text{KL-PDA}}$ /cm <sup>-1</sup>	Schwingungstyp	Zuordnung
3410	3350	3360	3360	v (OH)	Alkohole, Phenole
-	3350	3360	3360	v (NH)	Amine
2938; 2838	2942; 2842	2934; 2838	2942; 2846	v (C-H)	Methyl- und Methylengruppen
1711	-	-	-	v (C=O)	Carbonylverbindungen
-	-	1640	1640	$\delta$ (NH <sub>2</sub> )	Primäre Amine
1596	1592	1588	1588	Aromatische Ringschwingung	Aromat
1515	1502	1498	1493	Aromatische Ringschwingung	Aromat
1455	1459	1459	1459	$\delta$ (OCH <sub>3</sub> , CH)	Ether, Alkan (CH <sub>2</sub> )
1425	1425	1425	1420	$\delta$ (CH)	Alkane (CH <sub>3</sub> )
1369	1369	1359	1355	$\delta$ (OH <sub>in plane</sub> )	Phenole, Alkohole
1264	1269	1260	1260	Aromatische Gerüstschiwung; v (S=O, C=S)	Aromat; Schwefelverbindungen
1212	1234	1221	1230	v (C-C, C-O, C=O)	Carbonsäureester, Ether
1146; 1122	1138	1138	1144	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
-	1138	1138	1144	v (CN)	Sekundäre Amine
1078	1082	1082	1082	$\delta$ (CO) v (S=O, C=S)	2° Alkohol, aliphatische Ether, Schwefel- verbindungen
1031	1035	1038	1038	$\delta$ (CH) <sub>arom.</sub>	Aromat
850; 815	858; 810	858; 810	849; 802	$\delta$ (=CH)	1,2-disubstituierte Benzole, 1,2,4-trisubstituierte Benzole

Beim Vergleich der Spektren von Kraft Lignin und den aminierten Ligninen können kleine Unterschiede festgestellt werden. Die OH-Bande um 3400 cm<sup>-1</sup> erscheint bei den modifizierten Ligninen breiter, was auf die Anwesenheit einer unterhalb der OH-Bande liegenden

Valenzschwingungsbande sekundärer Amine schließen lässt. Bei den aminierten Ligninen KL-DETA und KL-PDA ist außerdem eine Bande bei ca.  $1640\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, welche die Deformationsschwingung von primären Aminen wiedergibt. Ein weiterer Hinweis auf eine erfolgreiche Umsetzung der Amine ist bei  $1130\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, hier ist die Valenzschwingung von sekundären Aminen abgebildet.

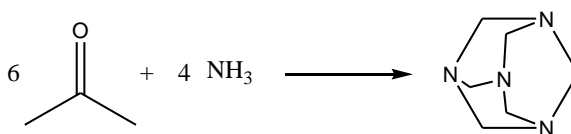
Im Fingerprintbereich beschreiben bei ca.  $810$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  zwei schwache Banden die Schwingungen der aromatischen Wasserstoffatome. Bei ca.  $810\text{ cm}^{-1}$  befinden sich Schwingungen zweier benachbarter aromatischer Wasserstoffatome, während bei etwa  $850\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen isolierter aromatischer Wasserstoffatome dargestellt werden. Im Vergleich mit dem Spektrum des Kraft-Lignins sind die Banden bei ca.  $810\text{ cm}^{-1}$  der benachbarten Wasserstoffatome bei den modifizierten Ligninen in ihrer Intensität nun kleiner. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine erfolgreiche Umsetzung des Lignins, da bei den erwarteten Produkten zwei isolierte aromatische Wasserstoffatome vorliegen.

Der Erfolg der Aminierung wird außerdem noch qualitativ mittels Elementaranalyse überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-11 gezeigt.

Tabelle 5-11: Ergebnisse der Elementaranalyse und dem daraus resultierenden Amingehalt von Kraft Lignin, KL-NH<sub>3</sub>, KL-DETA und KL-PDA.

	Stickstoffgehalt [%]	Amin-Einheiten [mmol/g]	Umsetzung [mol.-%]
KL-NH <sub>3</sub>	$1,92 \pm 0,03$	$1,36 \pm 0,02$	$36,69 \pm 0,66$
KL-DETA	$6,89 \pm 0,14$	$1,64 \pm 0,03$	$43,96 \pm 0,89$
KL-PDA	$4,88 \pm 0,05$	$1,74 \pm 0,02$	$46,68 \pm 0,45$

Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass mit den unterschiedlichen Aminen auch unterschiedliche Umsetzungen erzielt werden. Das mit Ammoniak modifizierte Lignin weist mit  $1,36\text{ mmol/g}$  den geringsten Stickstoffgehalt auf. Dies kann durch den Umsatz von Ammoniak mit Formaldehyd zu Urotropin erklärt werden, wie in Schema 5-4 gezeigt wird. Diese Nebenreaktion entzieht der Mannich-Reaktion die Edukte, was zu geringen Umsätzen führt.



Schema 5-4: Reaktionsschema der Bildung von Urotropin aus Formaldehyd und Ammoniak.

---

Ein weiterer Grund für diesen geringen Amingehalt ist, dass während der Mannich-Reaktion von Lignin und Ammoniak ein Benzylamin gebildet wird, welches als Kation sehr gut stabilisiert wird. Durch die dadurch bedingte schnelle Bildung zur Mannich-Base, geht es sehr schnell intramolekulare Reaktionen ein, die weitere Positionen des Lignins besetzen. Diese sind dann nicht mehr für die weitere Reaktion mit neuem Ammoniak verfügbar. Durch die höhere Reaktivität des Benzylamins im Vergleich zu den anderen verwendeten Aminen ist es für die Bildung der Mannich-Base anfälliger und somit kann es zu einer höheren intramolekularen Vernetzung kommen. Wird DETA für die Modifikation verwendet, wird ein Amingehalt von 1,64 mmol/g mit einer Umsetzung von 43,96 mol% gemessen. Wird hingegen PDA verwendet, wird ein Amingehalt von 1,74 mmol/ mit einer Umsetzung von 46,68 mol% gemessen. Diese Ergebnisse lassen sich hinsichtlich ihrer Reaktivität der Kettenlängen erklären. Sobald die Amine an das Lignin gebunden sind, werden die längeren DETA-Einheiten sterisch weniger behindert und vernetzen somit besser, nicht- gebundene Amine können besser erreicht werden und intramolekulare Reaktionen eingehen. Bei KL-PDA finden aufgrund der größeren sterischen Behinderung der Lignin- gebundenen Amine weniger Vernetzungen stattfindet. Diese Betrachtung der Ergebnisse wird mit der Annahme getroffen, dass intermolekulare Vernetzungen vernachlässigt werden können. Von den einzelnen Proben wurden GPC Messungen durchgeführt und diese ergaben, dass die Molekülmassen der aminierten Lignine in der gleichen Größenordnung wie das nicht modifizierte Lignin liegen. So konnte von reinem Lignin eine Molmasse von  $M_{n,KL}=2200$  g/mol gemessen werden. Von Lignin mit DETA wurde eine Masse von  $M_{n,KL-NH_3}=2400$  g/mol gemessen, von  $M_{n,KL-DETA}=2200$  g/mol und von  $M_{n,KL-PDA}=2700$  g/mol.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität werden von den modifizierten Ligninen ebenfalls TGA Messungen durchgeführt. Die Messungen werden mit demselben Temperaturprogramm wie bereits in Kapitel 5.1 bei der Modifikation mit Isocyanaten gemessen. Die TGA-Messungen der aminierten Lignine sind in der folgenden Abbildung 5-16 dargestellt.

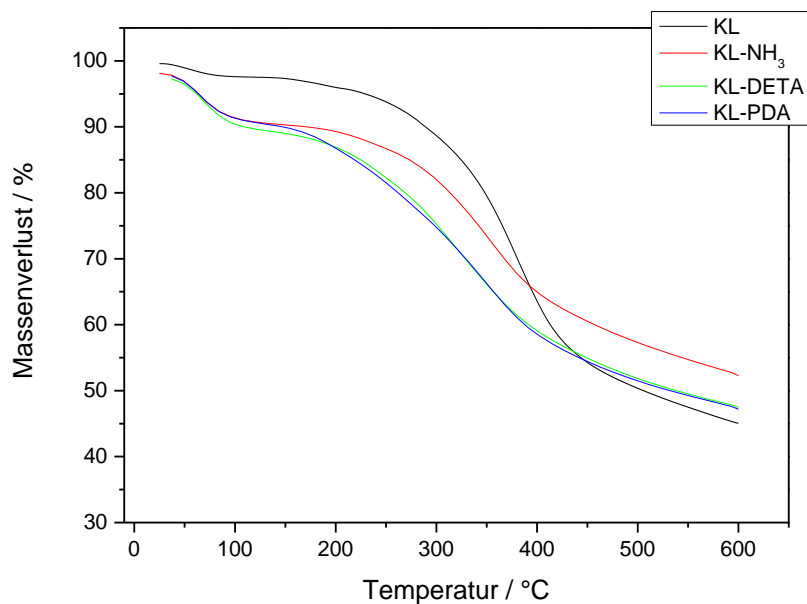


Abbildung 5-16: TGA-Messung von unmodifiziertem Kraft Lignin und animiertem KL-NH<sub>3</sub>, KL-DETA und KL-PDA, gemessen von 25 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.

Der Masseverlust unter Stickstoffatmosphäre sowie die Zersetzungstemperatur mit dem größten Verlust an Masse sind in Tabelle 5-12 aufgelistet.

Tabelle 5-12: Massenverlust und maximale Zersetzungstemperatur mittels der TGA-Messung von Kraft Lignin und animiertem KL-NH<sub>3</sub>, KL-DETA und KL-PDA.

Lignin	Masseverlust /%	Zersetzungstemperatur /°C
KL	52,92	385
KL-NH <sub>3</sub>	47,88	338
KL-DETA	51,73	324
KL-PDA	53,38	342

Das nicht modifizierte Kraft-Lignin besitzt eine Zersetzungstemperatur von 385 °C mit einem Masseverlust in Stickstoffatmosphäre von 52,92 %. Durch die Modifizierung mit Ammoniak wird die Zersetzungstemperatur um etwa 50 °C auf 338 °C herabgesetzt. Der Masseverlust beträgt 47,88 %. Das mit 1,3-Propandiamin modifizierte Lignin besitzt mit einer Zersetzungstemperatur von 342 °C wiederum eine ähnliche Zersetzungstemperatur wie das KL-NH<sub>3</sub>. Der Masseverlust liegt mit 53,38 % nahe dem des Kraft-Lignins. Durch die Modifizierung des Lignins mit DETA sinkt die Zersetzungstemperatur auf 324 °C. Der Masseverlust liegt mit 51,73 % im Bereich des Kraft-Lignins. Damit wird deutlich, dass alle Modifikationen in einem ähnlichen Wertebereich liegen und keinen direkten Einfluss auf die thermische Stabilität haben.

Von den modifizierten Ligninen werden außerdem DSC-Messungen durchgeführt. Die Messung erfolgt von einer Temperatur von  $-100$  bis  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff mit einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$ . Die ermittelten Glastemperaturen  $T_g$  der unterschiedlichen Lignine sind in Tabelle 5-13 dargestellt.

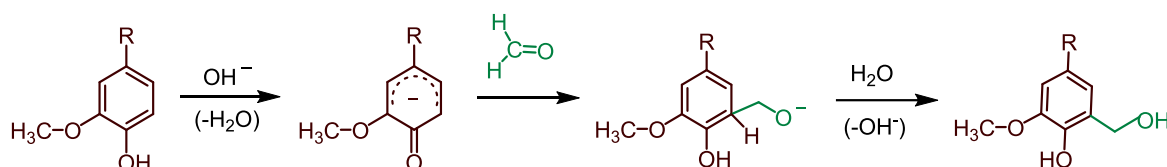
Tabelle 5-13: Glastemperaturen mittels der DSC-Messung von Kraft Lignin und animiertem KL-NH<sub>3</sub>, KL-DETA und KL-PDA.

Lignin	$T_g / ^{\circ}\text{C}$
KL	151
KL-NH <sub>3</sub>	130
KL-DETA	124
KL-PDA	130

Die Glasstemperatur des Kraft-Lignins liegt bei  $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durch die Modifizierung mit Ammoniak sinkt die Glasstemperatur des Lignins auf  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Modifizierung mit 1,3-Propandiamin wird ebenfalls eine Glasstemperatur von  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen. Durch die Modifizierung mit DETA wird eine Glasstemperatur von  $124\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten. Die Erniedrigung der Glasstemperatur bei den aminierten Ligninen kann durch die zunehmende Kettenbeweglichkeit und somit begünstigte Kettenrotation, welche durch den Einbau der aliphatischen Ketten erhalten wird, erklärt werden.

### 5.3. Modifikation durch Hydroxymethylierung

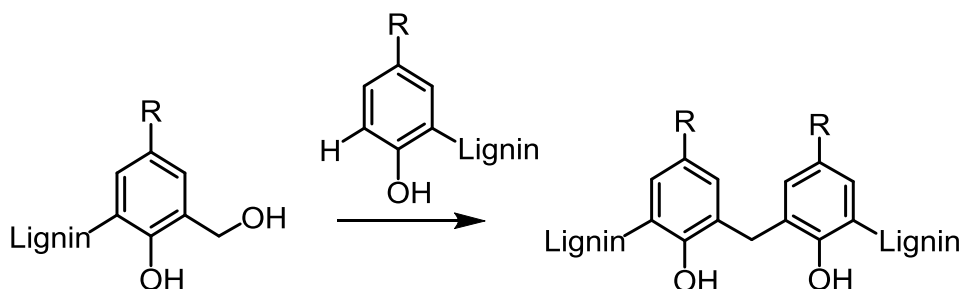
Eine Möglichkeit um die OH-Zahl des Lignins zu erhöhen und damit die Reaktivität zu erhöhen, ist die Hydroxymethylierung der Aromaten. Der Mechanismus basiert auf einem nucleophilen Angriff eines Formaldehydmoleküls auf freie *ortho*-Positionen der Aromaten im Lignin. Die so entstehenden Hydroxygruppen sind durch ein Kohlenstoffatom vom aromatischen System getrennt. In Schema 5-5 ist der Reaktionsmechanismus abgebildet.



Schema 5-5: Reaktionsmechanismus zur Hydroxymethylierung von Lignin.<sup>[56]</sup>

Aufgrund der Mesomeriestabilisierung in der *ortho*-Position, ist an dieser Stelle eine Substitution zu erwarten. Eine Substitution an den freien meta-Positionen ist hingegen unwahrscheinlich.<sup>[55]</sup> Neben der gewünschten Hydroxymethylierung kann jedoch noch eine weitere Reaktion auftreten. Diese Nebenreaktion führt zu einer Kondensation von zwei

Ligninmolekülen. Der Mechanismus der Nebenreaktion ist zum besseren Verständnis in Schema 5-6 abgebildet.<sup>[55]</sup> Bei diesen Kondensationsreaktionen verbinden sich zwei Ligninmoleküle, wodurch auf eine Erhöhung des Molekulargewicht ausgegangen werden kann.



Schema 5-6: Mögliche Nebenreaktion (Kondensation) während der Reaktion der Hydroxymethylierung.

Im ersten Schritt soll die Menge an Formaldehyd und deren Einfluss auf die Reaktion untersucht werden. Hierfür wurde jeweils 10 g Lignin mit 3 g beziehungsweise mit 5 g Formaldehyd versetzt. Hierbei wird das Formaldehyd beide Male in einem großen Überschuss dazugegeben. Bei den zu vergleichenden IR-Spektren (siehe Abbildung 5-17) wurden die Reaktionen jeweils für 2 Stunden bei 90 °C durchgeführt. Um die zwei hydroxymethylierten Lignine zu vergleichen wird eine halbquantitative Bestimmung der OH-Gruppen durch IR-Spektroskopie durchgeführt. Hierbei werden die Spektren auf die aromatische Ringschwingung bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  normiert, da diese bei allen Reaktionen konstant bleibt. Die wichtigste Bande um die Veränderung der OH-Zahl zu betrachten ist die OH-Valenzschwingung zwischen 3650  $\text{cm}^{-1}$  und 3150  $\text{cm}^{-1}$ .

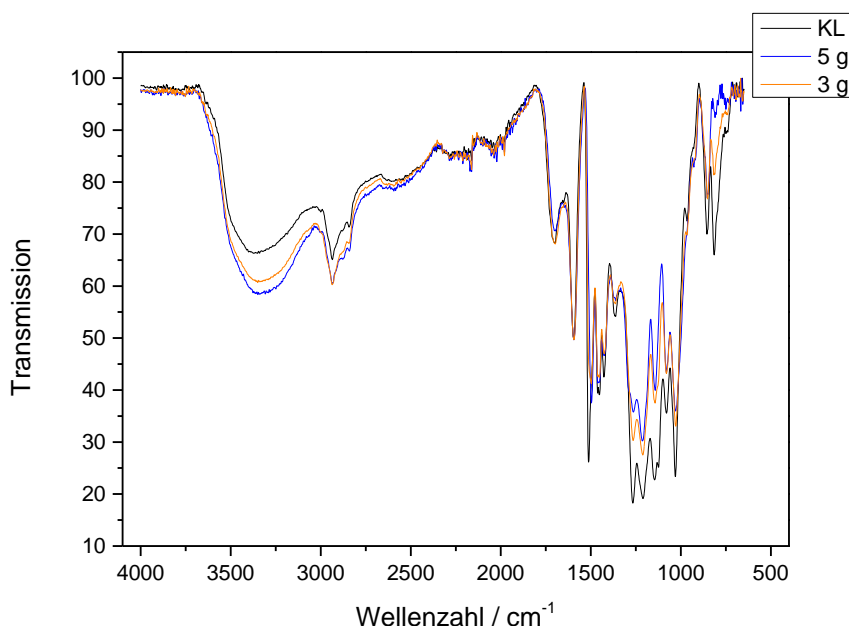


Abbildung 5-17: Einfluss des Formaldehydüberschusses bei der Hydroxymethylierung von Lignin mit 3g (orange) bzw. 5g (rot) Formaldehyd, im Vergleich unmodifiziertes Lignin (schwarz).



---

Anhand der IR-Spektren kann gezeigt werden, dass die Reaktion unabhängig vom Formaldehydüberschuss abläuft. Beide Ansätze zeigen den gleichen Trend, jedoch zeigt die OH-Bande bei etwa  $3500\text{ cm}^{-1}$  der Reaktion mit 5 g Formaldehyd eine etwas stärkere Abweichung zum DKL als das Spektrum des Ansatzes mit 3 g Formaldehyd. Diese Ergebnisse wurden erwartet, da lediglich der Überschuss an Formaldehyd erhöht wird, wodurch die Reaktion schneller abläuft. Ein weiterer Grund könnte sein, dass bei der Verwendung von weniger Formaldehyd mehr Quervernetzungen, also Kondensationsreaktionen, stattfinden. Ein sichtbarer Unterschied ist außerdem im Bereich von ca.  $750\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, in welchem die C-H-Aromatenschwingung angesiedelt ist. Es scheint, als würde die Reaktion bei einer höheren Formaldehydkonzentration mehr Wasserstoffatome am Aromaten substituieren. Dies könnte für Reaktionen in der meta-Position sprechen. In der meta-Position ist die Reaktion jedoch eher unwahrscheinlich, jedoch ist theoretisch möglich auch nicht-phenolische Aromaten (also mit Methoxy statt mit Hydroxy-Substituenten) zur Reaktion zu bringen. Da das einzige Indiz dafür jedoch im Fingerprint Bereich liegt, kann keine genauere Aussage getroffen werden. Eine weitere Möglichkeit könnte sein, dass das Lignin während der Reaktion im NaOH zersetzt wird. In mehreren Arbeiten wurde bereits gezeigt, dass es zu einer Ligninzersetzung in NaOH kommen kann.<sup>[109],[110]</sup>

Neben der Formaldehydmenge kann auch die Reaktionstemperatur bei der Hydroxymethylierung von Lignin variiert werden. Hierfür wurde bei Temperaturen von  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gearbeitet um die Effekte der Reaktionstemperatur auf die OH-Zahl zu untersuchen. In Abbildung 5-18 sind die Spektren der Hydroxymethylierung von Lignin bei  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw.  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 5 g Formaldehyd und 2 Stunden Reaktionszeit aufgeführt.

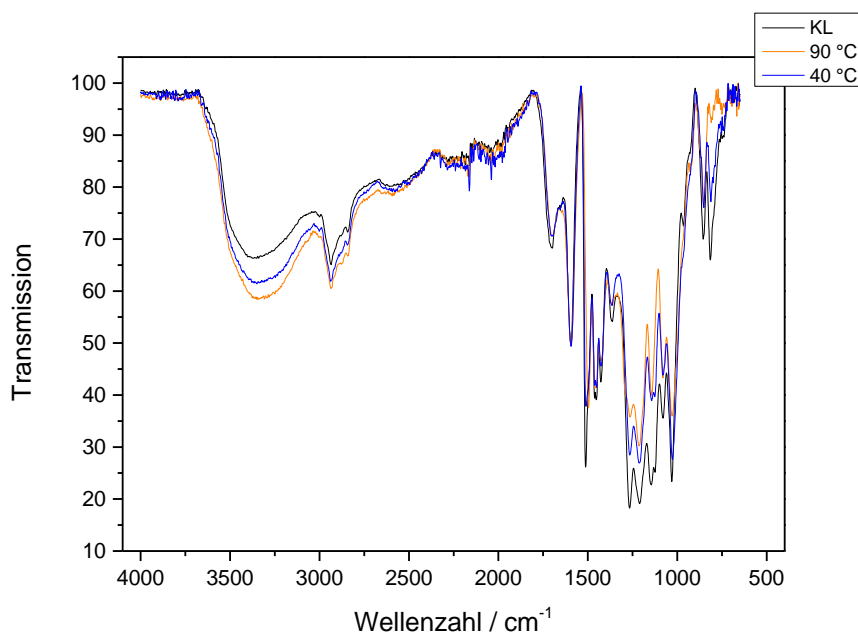


Abbildung 5-18: Einfluss der Temperatur bei der Hydroxymethylierung von Lignin bei 40 °C (rot) und 90 °C (orange), im Vergleich unmodifiziertes Lignin (schwarz).

Es ist eine stärker ausgeprägte OH-Bande für die Reaktion mit 90 °C zu beobachten, jedoch ist auch bei der Reaktion bei 40 °C ein klarer Anstieg zu verzeichnen. Die Reaktion bei 40 °C wird vermutlich nicht vollständig abgelaufen sein und hätte eine längere Reaktionszeit benötigt. Auch in diesem Experiment zeigen die Spektren geringere Bandenintensitäten zwischen 1400  $\text{cm}^{-1}$  und 1000  $\text{cm}^{-1}$ , welche mit dem Zuwachs der OH-Bande einhergeht. Große Unterschiede sind auch hier erst wieder unterhalb von 1000  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Während die Probe bei 90 °C Reaktionstemperatur eine starke Abnahme im Bereich der CH-Aromatenschwingung anzeigt, weist die 40 °C Probe nur einen kleinen Unterschied zum reinen unmodifiziertem Lignin auf. Dies könnte bedeuten, dass die Reaktion entweder langsamer abläuft, oder dass die Substitution bei 40 °C nahezu ausschließlich an der ortho-Stellung abläuft, jedoch nicht an den meta-Positionen. Da jedoch auch dieser Bereich wieder im Fingerprint Bereich liegt, können die Ergebnisse nur als Hinweis betrachtet werden.

Der letzte untersuchte Parameter ist die Reaktionszeit. Hierfür wurde Lignin mit 5 g Formaldehyd und einer Temperatur von 90 °C umgesetzt. Es wurden Proben nach 60, 120, 180 und 360 Minuten entnommen (siehe Abbildung 5-19).

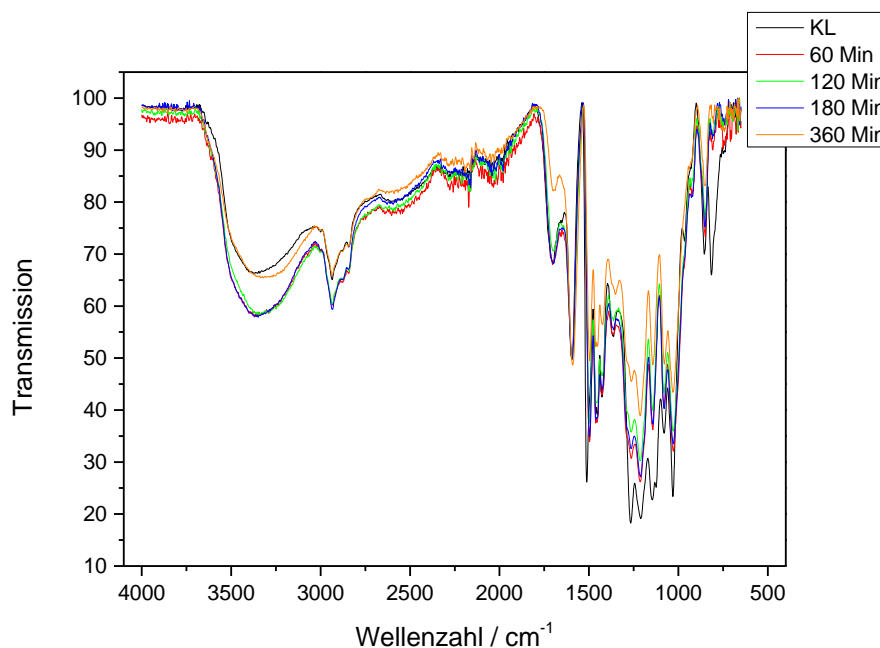


Abbildung 5-19: Einfluss der Reaktionszeit bei der Hydroxymethylierung von Lignin nach 60 Min (rot), 120 Min (grün), 180 Min (blau) und 360 Min (orange), zum Vergleich unmodifiziertes Lignin (schwarz).

Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Spektren nach 60, 120 und 180 Minuten Reaktionszeit nahezu identisch aussehen. Die Zunahme der OH-Bande (ca.  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) ist bei allen drei Proben gleich. Das Spektrum nach 360 Minuten Reaktionszeit weist große Unterschiede zu den anderen Spektren auf. Hier ist eine Abnahme im Bereich der OH-Valenzschwingung zu verzeichnen. Dies lässt darauf schließen, dass ab einem bestimmten Zeitpunkt (über 3 Stunden) weniger neue Hydroxygruppen entstehen. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass Formaldehyd entweder aufgebraucht ist oder keine freien aromatischen Positionen mehr für eine Hydroxymethylierung vorhanden sind. Somit können nur noch Nebenreaktionen stattfinden, durch welche neu gebildete Hydroxygruppen bei der Kondensation verloren gehen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von der Arbeitsgruppe um Benar gefunden.<sup>[55]</sup> Bei Reaktionszeiten über 4 Stunden konnte auch in deren Experimenten eine Abnahme der OH-Gruppen beobachtet werden, welche auf Kondensationsreaktionen zurückgeführt wurden. Des Weiteren wurden hier Analysen der Formaldehydkonzentration durchgeführt, welche nach ebenfalls 4 Stunden einen konstanten Wert angenommen hat.<sup>[55]</sup> Auch durchgeführte GPC Messungen untermauern dieses Ergebnis. Hier ist zu sehen, dass die Molmasse bei 60 Minuten bei  $2400\text{ g/mol}$  liegt. Wird nun die Reaktionszeit auf 120 Minuten verlängert bleibt die Molmasse mit  $2600\text{ g/mol}$  immer noch auf einem gleichen Niveau. Und auch bei 180 Minuten bleibt der Wert mit  $2600\text{ g/mol}$  noch konstant. Erst bei einer Reaktionszeit von 360 Minuten jedoch steigt die Molmasse auf  $4200\text{ g/mol}$  sprunghaft an, wodurch auf eine zunehmende Kondensationsreaktion zu schließen ist.

Anhand der Spektren kann also gezeigt werden, dass das Maximum an freien OH-Gruppen bereits nach 60 Minuten erreicht wird. Danach entstehen zwar neue OH-Gruppen, jedoch gehen in der gleichen Zeit OH-Gruppen durch Kondensationsreaktionen verloren. Ab einem gewissen Punkt werden keine neuen Hydroxymethylgruppen mehr eingebaut, wodurch nur noch eine Abnahme an OH-Gruppen, durch auftretende Nebenreaktionen zu verzeichnen ist.

Neben der quantitativen Analyse mit Hilfe der IR Spektren soll auch eine qualitative Analyse durchgeführt werden. Hierfür werden von verschiedenen Proben  $^{31}\text{P}$ -NMR Messungen durchgeführt. Auf diese Weise kann der genaue OH Gehalt bestimmt werden und somit die Proben untereinander verglichen werden. In der folgenden Tabelle 5-14 sind die Ergebnisse der Messungen der ausgewählten Proben zu finden.

Tabelle 5-14: OH-Zahlen von ausgewählten Proben, mit Hilfe des  $^{31}\text{P}$ -NMRs bestimmt.

	<b>OH-Zahl aliphatisch/ mmol/g</b>	<b>OH-Zahl aromatisch/ mmol/g</b>	<b>OH-Zahl gesamt/ mmol/g</b>
<b>KL</b>	2,21	6,40	8,61
<b>T=90°C, t=180 Min</b>	6,46	6,43	12,89
<b>T=90°C, t=360 Min</b>	4,98	6,11	11,09
<b>T=40°C, t=180 Min</b>	5,17	6,96	12,13

Als Referenzprobe wurde das unbehandelte Kraft-Lignin gemessen. Hier wurde ein OH Gehalt von 5,94 mmol/g ermittelt. Wird das Lignin nun bei 90 °C für 180 Minuten hydroxymethyliert, ergibt sich hingegen ein OH Gehalt von 13,29 mmol/g. Beträgt die Reaktionszeit nun 360 Minuten, wird nur noch ein OH Gehalt von 11,08 mmol/g erhalten. Diese Ergebnisse übereinstimmen sehr gut mit den Ergebnissen aus den IR Untersuchungen. Auch hier konnte der höchste OH-Gehalt bei 90 °C und einer Zeit von 180 Minuten festgestellt werden. Der Grund für den kleiner werdenden OH Gehalt mit längerer Zeit liegt darin, dass mit längerer Zeit Nebenreaktionen stattfinden. Die neu entstandenen OH-Gruppen direkt wieder weiterreagieren und damit eine größere Vernetzung stattfindet. Es wurde zum Vergleich außerdem noch die Probe bei 40 °C und einer Zeit von 180 Minuten gemessen. Hier ist zu sehen, dass die OH Zahl mit 12,13 mmol/g etwas unterhalb der OH Zahl bei 90 °C liegt. Daraus lässt sich somit schließen, dass bei höheren Temperaturen höhere OH Zahlen erhalten werden. Auch dieses Ergebnis wurde aufgrund der Untersuchungen mit den IR-Messungen bereits erwartet.

Um die thermische Stabilität der hydroxymethylierten Lignine zu untersuchen, wurden diese mit Hilfe der TGA und DSC untersucht. Die Ergebnisse der TGA Messung finden sich in der folgenden Tabelle 5-15. Hier bezieht sich die Grammangabe am Beginn der Tabelle jeweils auf die Menge des Formaldehyds, welches während der Reaktion verwendet wurde.

Tabelle 5-15: Ergebnisse der TGA-Messung der hydroxymethylierten Lignine gemessen von 25 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.

Lignin	Masseverlust /%	Zersetzungstemperatur /°C
KL	52,92	385
5 g, T=90 °C, t=120 Min	41,21	371
3 g, T=90 °C, t=120 Min	40,18	367
5 g, T=40 °C, t=120 Min	41,75	361
5 g, T=90 °C, t=60 Min	43,05	379
5 g, T=90 °C, t=180 Min	47,47	381
5 g, T=90 °C, t=360 Min	41,67	360

Bei den Ergebnissen der TGA Messungen wird deutlich, dass der Einfluss der Menge an Formaldehyd keinen Einfluss auf den Massenverlust und auf die Zersetzungstemperatur haben. Auch die Verwendeten Reaktionstemperaturen von 40°C und 90 °C haben keinen signifikanten Einfluss auf das thermische Verhalten der Lignine. Hier liegt der Massenverlust etwa bei 41 % und die Temperatur bei 365 °C. Es wird jedoch deutlich, dass mit zunehmender Reaktionszeit der Massenverlust zunimmt bis zu einer Zeit von 180 Minuten, hier liegt der Verlust bei 47 %. Danach liegt der Verlust bei einer Reaktionszeit von 360 Minuten wieder bei 41 %. Der Grund für diesen Anstieg könnte die Erhöhte Anzahl von Hydroxygruppen sein. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt jedoch auch die Nebenreaktion weiter zu, wodurch die Anzahl an Verzweigungen zunimmt und die Temperaturbeständigkeit abnehmen könnte.

Die thermische Stabilität wurde des Weiteren auch mit Hilfe der DSC untersucht. Die Ergebnisse der Proben sind in Tabelle 5-16 zu finden.

Tabelle 5-16: Glastemperaturen der hydroxymethylierten Lignine und Kraft-Lignin.

<b>Lignin</b>	<b><math>T_g / ^\circ\text{C}</math></b>
<b>KL</b>	<b>151</b>
<b>5 g, T=90 °C, t=120 Min</b>	<b>150</b>
<b>3 g, T=90 °C, t=120 Min</b>	<b>146</b>
<b>5 g, T=40 °C, t=120 Min</b>	<b>146</b>
<b>5 g, T=90 °C, t=60 Min</b>	<b>146</b>
<b>5 g, T=90 °C, t=180 Min</b>	<b>142</b>
<b>5 g, T=90 °C, t=360 Min</b>	<b>150</b>
<b>5 g, T=40 °C, t=180 Min</b>	<b>144</b>

Werden die Glastemperaturen der hydroxymethylierten Lignine miteinander verglichen, fällt auf, dass die Ergebnisse alle in einem selben Bereich liegen. Durch die Modifikation hat sich das thermische Verhalten im Vergleich zum unmodifiziertem Lignin nicht verändert. Die kleinen Unterschiede in den Ergebnissen sind auf die Auswertung der Ergebnisse zurückzuführen.

## 6. Schaumbildung von reinem Lignin und modifiziertem Lignin

### 6.1. Schäume mit reinem Lignin

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Schäumen handelt es sich um flexible, offenporige Polyurethanschäume. Diese werden mit Hilfe eines Zweikomponenten- Systems hergestellt. Die Polyolkomponente besteht aus Desmophen 10WF15, als Katalysatoren kommen Teda L33E und Dabco BL11 zum Einsatz, außerdem werden Wasser und Monoethylenglykol zugefügt. Die zweite Komponente ist eine Isocyanatkomponente und besteht aus Desmodur CD-L, ein Methyldiphenylisocyanate- Derivat. In der folgenden Abbildung 6-1 sind die wesentlichen Schaumbestandteile der Polyol- Komponente abgebildet.

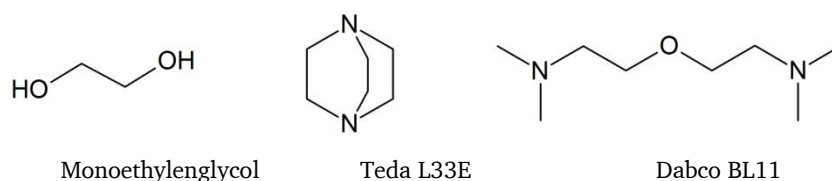
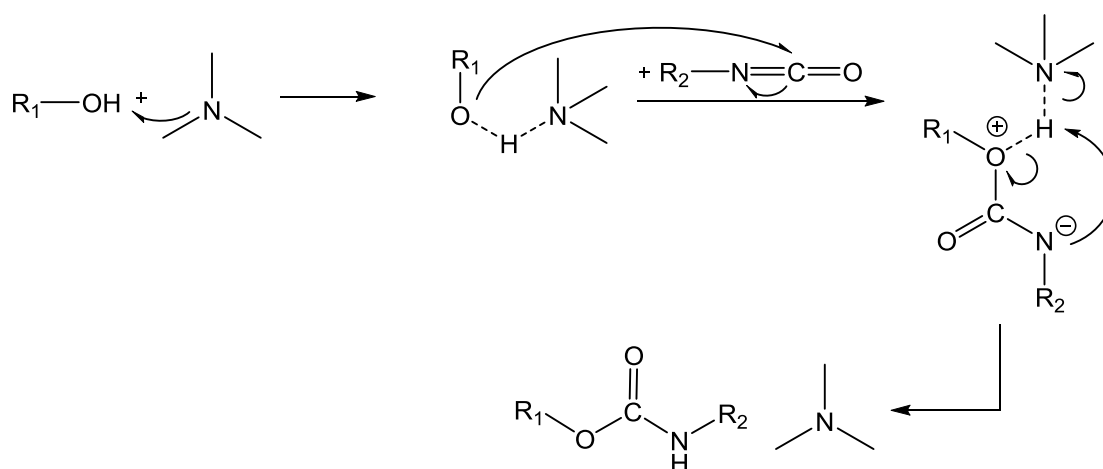


Abbildung 6-1: Chemische Struktur von einigen Bestandteile der Polyolkomponente.

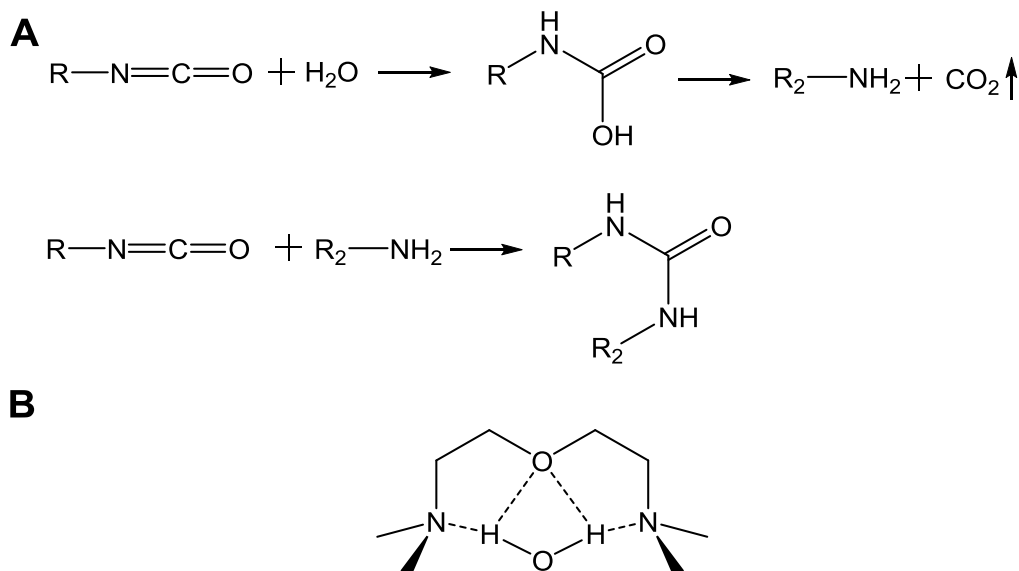
Der Hauptbestandteil der Polyol-Komponente ist das Desmophen 10WF15, dieses ist ein Glycerol-initiiertes Polyether mit einer Funktionalität von drei und einer Molaren Masse von  $M_n=4800$  g/mol. Teda L33E ist ein Gelkatalysator und fördert die Polyadditionsreaktion zwischen dem Isocyanat und dem Polyol. Diese Sorte Katalysatoren sind sterisch nicht gehinderte tertiäre Amine mit einem freien Elektronenpaar, welches am Stickstoffatom verfügbar ist. Auf diese Weise aktivieren sie den C=N-Anteil der Isocyanatgruppe. Dieser aktivierte Komplex reagiert schnell mit dem aktiven Wasserstoffatom des Polyols und bildet damit die Polurethanbindung. In dem folgendem Schema 6-1 ist das TEDA L33E und dessen Wirkungsweise abgebildet.



Schema 6-1: Wirkungsweise eines Gelkatalysators bei der Reaktion eines Polyols.

Dabco BL11 ist ein Gemisch aus 70 % Bis(2-dimethylaminoethyl)ether und 30 % Dipropylenglykol. Es fördert die Blow-Reaktion zwischen Isocyanat und Wasser unter Bildung

von Polyharnstoff und Kohlensäuregas, welches als Treibmittel wirkt. Diese Art der Katalysatoren sind sterisch nichtgehinderte tertiäre Amine mit Ethylengruppen zwischen den beiden (Stickstoff oder Sauerstoff) aktiven Zentren. Diese beiden aktiven Zentren sind in der Lage, Wasser zu chelatisieren und damit seine Reaktivität zu erhöhen. In Schema 6-2 ist DABCO BL11 abgebildet und der Mechanismus der Katalysereaktion dargestellt.



Schema 6-2: A: Reaktionsschema eines Blow- Katalysators mit Wasser, B: Komplexierung des Wassers mit dem Katalysators.

Wasser dient in der Polyol- Komponente als chemisches Treibmittel zur Schaumbildung. Durch die Reaktion von Wasser mit der Isocyanatgruppe entsteht eine instabile Carbaminsäure, welche durch abspalten von Kohlendioxid zu einem Amin zerfällt. Dieses Amin reagiert anschließend mit einem weiteren Isocyanatmolekül zu einem substituierten Harnstoff. Das so freiwerdende Gas führt dazu, dass die Reaktionsmasse aufgeschäumt wird. Monoethylenglykol wird als Kurzkettenverzweiger eingesetzt, der die Vernetzungsdichte im Schaum und somit die Stabilität erhöht.

Die zwei Komponenten werden zusammengegeben und miteinander vermischt, nach kurzer Zeit startet die Reaktion welche durch das umgehende aufschäumen des Schaums gekennzeichnet ist und ein weißer Polyurethanschaum entsteht. In der Abbildung 6-2 ist dieser abgebildet.





Abbildung 6-2: Zwei- Komponenten Polyurethanschaum.

Lignin soll mit den vorhandenen Hydroxygruppen einen Teil des Polyols ersetzen. Für die Synthese der Schäume werden zwei unterschiedliche Synthesewege untersucht. Im ersten Weg wird zunächst das Lignin mit der Polyolkomponente vermischt und anschließend die Isocyanatkomponente dazugegeben. Beim zweiten Weg wird hingegen zuerst das Lignin mit der Isocyanatkomponente vermischt und danach das Polyol zugegeben. Nach Mischen mit der jeweiligen zweiten Komponente, beginnt die Schäumungsreaktion. In Abbildung 6-3 sind die beiden unterschiedlichen Synthesewege schematisch dargestellt.

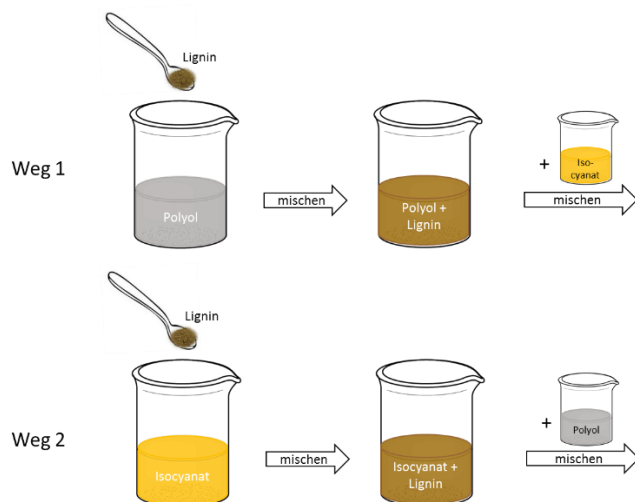


Abbildung 6-3: Systematische Darstellung der zwei verschiedenen Synthesewege für Lignin- basierte PU- Schäume. A: Lignin wird zunächst mit Polyol gemischt und dann mit Isocyanat gemischt. B: Lignin wird zunächst mit Isocyanat gemischt und dann Polyol dazu gegeben.

In der Abbildung 6-4 ist jeweils ein Bild eines Schaumes aus beiden Synthesewege mit einem Ligninanteil von 13,8 wt% dargestellt. Es fällt auf, dass sich die zwei Schäume unterschiedliche verhalten. Bei Syntheseweg eins benötigt der Schaum sehr lange bis die Reaktion vollständig abgeschlossen ist und auch die resultierende Schaumhöhe ist sehr gering. Bei Syntheseweg zwei hingegen ist die Schäumungsreaktion wesentlich schneller abgeschlossen und auch der Schaum bläht sich deutlich weiter auf.



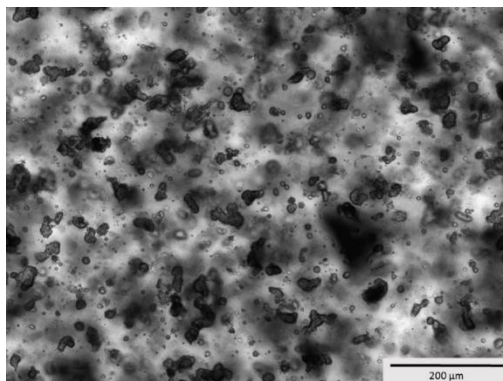
Syntheseweg 1



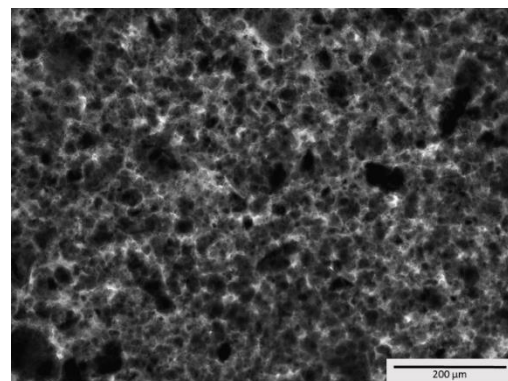
Syntheseweg 2

Abbildung 6-4: PU- Schäume mit 13,8 wt% Ligninanteil und unterschiedlichen Synthesewegen: Weg1 Lignin wird zunächst in die Isocyanatkomponente gegeben und anschließend die Polyolkomponente dazugegeben, Weg 2 genau andersherum.

Da die Ergebnisse der beiden Schäume sehr unterschiedlich sind und dieses Ergebnis nicht erwartet wurde, wurde nach dem Grund hierfür geschaut. Es wurde zunächst die Löslichkeit des Lignins in den entsprechenden Komponenten betrachtet. Bereits bei der Herstellung ist aufgefallen, dass sich das Lignin unterschiedlich gut in den beiden Komponenten lösen lässt. Daher wurde Lignin mit jeweils einer Komponente vermischt und unter einem Lichtmikroskop (Leica optisches Mikroskop inkl. Faseroptik) betrachtet (siehe Abbildung 6-5).



Lignin in der Polyolkomponente



Lignin in der Isocyanatkomponente

Abbildung 6-5: Mikroskopaufnahmen von links: Lignin in der Polyolkomponente gelöst, rechts: Lignin in der Isocyanatkomponente gelöst

Bei Vergleich der beiden Mikroskopaufnahmen (Abbildung 6-5) fällt auf, dass sich Lignin in beiden Komponenten unterschiedlich gut löst. Wird Lignin mit der Polyolkomponente vermischt wird deutlich, dass es nicht homogen verteilt ist, sondern Agglomerate in der Größe von  $37,94 \pm 11,28 \mu\text{m}$  bildet (Abbildung 6-5, links). Diese könnten die Reaktion des Aufschäumens stören, wodurch das gebildete Kohlendioxid entweichen kann bevor es zu einer Schäumungsreaktion führen kann. Wird das Lignin hingegen in die Isocyanatkomponente gegeben ist eine deutlich homogenere Verteilung zu beobachten (Abbildung 6-5, rechts). Das

Lignin ist gleichmäßig verteilt und kann somit gleichmäßig an der Reaktion teilnehmen und hindert die Schäumungsreaktion nicht.

Auch der Einfluss der Ligninkonzentration auf die Schäume wurde betrachtet. Hierfür wurden Schäume mit steigendem Ligningehalt hergestellt. In Abbildung 6-6 sind Schäume mit steigendem Ligningehalt von 2,80 wt% bis 21,83 wt% gezeigt, bei denen das Lignin zunächst in die Polyolkomponente eingebracht wurde und anschließend die Isocyanatkomponente zugemischt wurde. In Abbildung 6-7 hingegen wurde das Lignin erst mit der Isocyanatkomponente gemischt und anschließend dann das Polyol zugegeben. Auch hier wird wieder deutlich, dass die Schäume bei denen Lignin zunächst in die Isocyanatkomponente gegeben wurde wesentlich besser aufschäumen. Bis etwa zu einem Ligningehalt von 18,1 wt% werden Schäume erhalten, welche in ihrem Schäumungsverhalten und Aussehen dem Referenzschaum ohne Lignin (Abbildung 6-2) sehr ähnlich sind. Bei den Schäumen mit Lignin in der Polyolkomponente hingegen ist bereits ab einem Ligningehalt von 5,3 wt% eine abnehmende Schaumqualität zu beobachten.

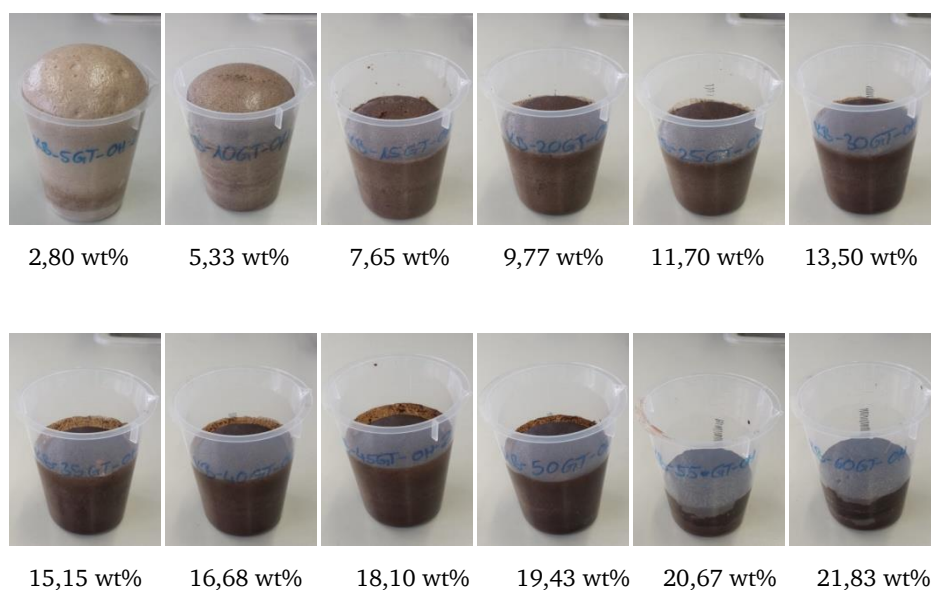


Abbildung 6-6: PU- Schäume mit steigendem Ligninanteil mit Lignin in der Polyolkomponente.

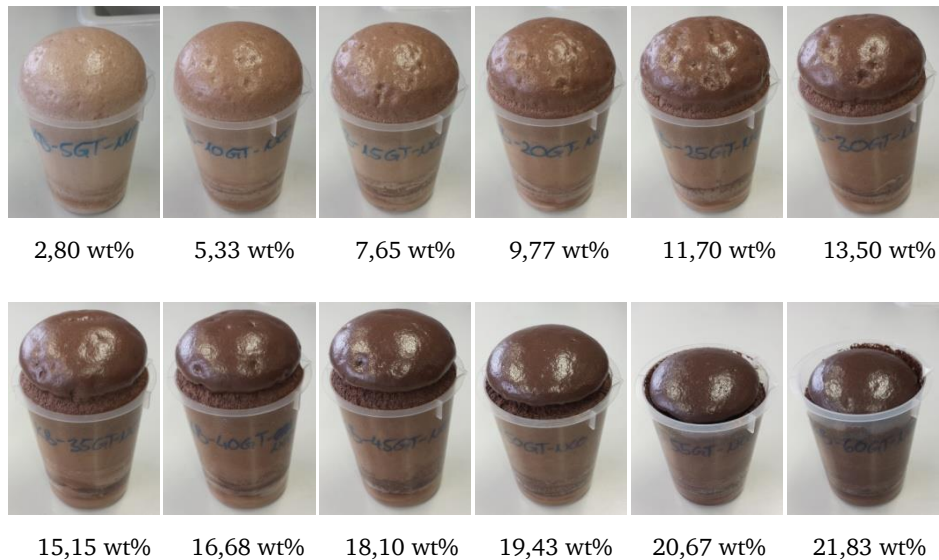


Abbildung 6-7: PU- Schäume mit steigendem Ligninanteil mit Lignin in der Isocyanatkomponente.

Um die Schäume und vor allem die Schäumungsreaktion besser untereinander vergleichen zu können, werden die Schaumzeiten gemessen. Hierfür wird zum einen die Zeit gemessen, wenn der Schaum mit seiner Wachstumsreaktion beginnt, dies ist die Startzeit  $t_{\text{Start}}$ . Zum anderen wird die Zeit gemessen, die der Schaum benötigt bis er vollständig abgebunden ist, die sogenannte Steigzeit  $t_{\text{Steig}}$ . In der folgenden Tabelle 6-1 sind die Start- und Steigzeiten der Schäume mit steigendem Ligningehalt in denen das Lignin entweder zuerst in die Polyolkomponente oder in Isocyanatkomponente gemischt wurde aufgelistet.

Tabelle 6-1: Gemessene Start- und Steigzeiten ( $t_{\text{Start}}$  und  $t_{\text{Steig}}$ ) der Schäume mit unterschiedlichem Ligninanteil. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1\text{s}$  angenommen.

w(Lignin) /%	Lignin in OH		Lignin in NCO	
	$t_{\text{Start}} / \text{s}$	$t_{\text{Steig}} / \text{s}$	$t_{\text{Start}} / \text{s}$	$t_{\text{Steig}} / \text{s}$
0,00	14	32	14	32
2,80	19	66	15	34
5,33	65	273	15	35
7,65	162	913	14	39
9,77	90	860	16	41
11,70	98	1000	16	47
13,50	95	920	16	50
15,15	98	990	17	55
16,68	96	1050	17	63
18,10	106	985	18	67
19,43	119	912	18	77
20,67	122	642	20	96
21,83	138	550	23	109

Für einen besseren Vergleich der Schaumzeiten sind diese in der Abbildung 6-8 graphisch dargestellt.

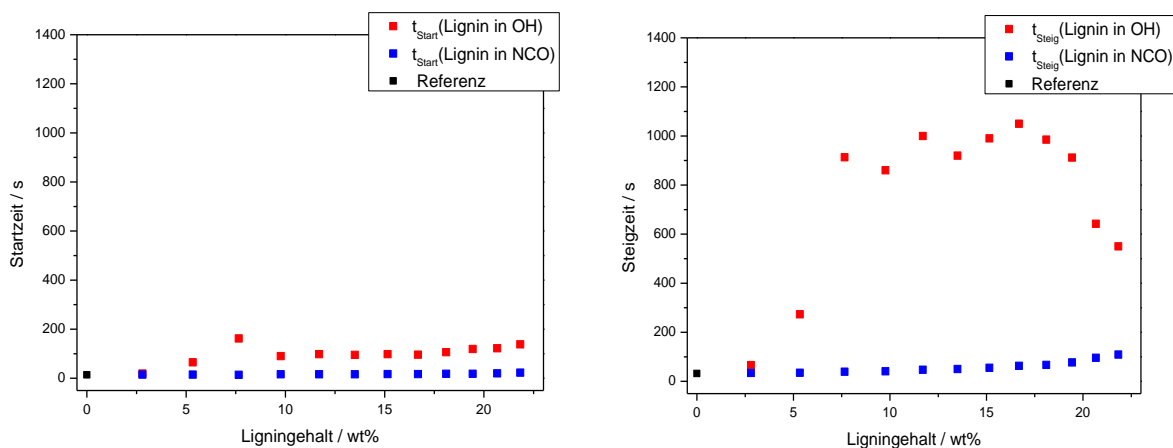


Abbildung 6-8: Schaumzeiten mit steigendem Ligningehalt für Lignin in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente, links: Startzeiten, rechts: Steigzeiten; als Referenz die Zeiten eines PU Schaums ohne Lignin . Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1$ s angenommen.

Werden die Schaumzeiten der einzelnen Schäume miteinander verglichen, wird deutlich, dass die Zeiten bei beiden Synthesewegen mit steigendem Ligningehalt zunehmen. Jedoch beginnt die Schäumungsreaktion der Schäume mit Lignin in der Isocyanatkomponente früher mit dem Aufschäumen, hier sind die Zeitunterschiede zwischen den Schäumen unterschiedlicher Ligninkonzentrationen sehr gering. Bei den Schäumen mit Lignin in der Polyolkomponente hingegen sind die Startzeiten bereits ab einem Ligningehalt von 5,33 wt% mit 65 s deutlich länger (im Vergleich zu 15 s). Besonders bei den Steigzeiten wird der Unterschied zwischen den Synthesewegen deutlich. Hier liegen die Steigzeiten der Schäume mit Lignin in der Polyolkomponente deutlich mit mehreren Minuten über den Zeiten der Schäume mit Lignin in der Isocyanatkomponente. Auch hier ist bereits ein Anstieg der Zeit ab einem Ligningehalt von 5,33 wt% zu beobachten. Ab einem Ligningehalt von 20,67 wt% sinkt die Steigzeit wieder, dies liegt daran, dass der Schaum nicht mehr vollständig aufschäumt. Dies wird durch die geringe Steighöhe wie sie in Abbildung 6-6 zu sehen ist bestätigt. Das Ansteigen der Steigzeiten mit zunehmendem Ligningehalt kann auf die zunehmende Viskosität der Schäume zurückzuführen sein.<sup>[36],[87]</sup> Durch das Vermischen des Lignins mit der Polyol- bzw. Isocyanatkomponente, erhöht sich die Viskosität. Dies hat zum einen zur Folge, dass die einzelnen Komponenten für die Schaumbildung schlechter vermischt werden können, aber auch, dass die Erzeugung und Verteilung der während des Schäumungsprozesses entstehenden Porenstruktur erschwert wird.<sup>[36],[87]</sup> Ein weiterer Grund für die steigenden Schaumzeiten mit zunehmendem Ligningehalt könnte möglicherweise auf die komplexe räumliche Struktur von Lignin

zurückzuführen sein. Durch vermehrte Zugabe von Lignin sind möglicherweise die reaktiven Gruppen sterisch gehindert, wodurch der Schäumungsprozess mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Ein weiterer Aspekt der Schäumungsreaktion ist die Betrachtung der Steighöhe in Abhängigkeit der Steigzeit. Hierfür wurde die Reaktion des Schäumens per Video aufgenommen und die Steighöhe zu unterschiedlichen Zeiten bestimmt. Hierfür wurde ein Schaum ohne Lignin als Referenz vermessen, außerdem jeweils ein Schaum mit 5 wt% und 14 wt% Lignin (siehe Abbildung 6-9). Hierbei wurde Lignin zuerst in die Isocyanatkomponente gegeben, da aus den vorangehenden Experimenten gezeigt wurde, dass auf diesem Syntheseweg die beste Schaumqualität erhalten wird.

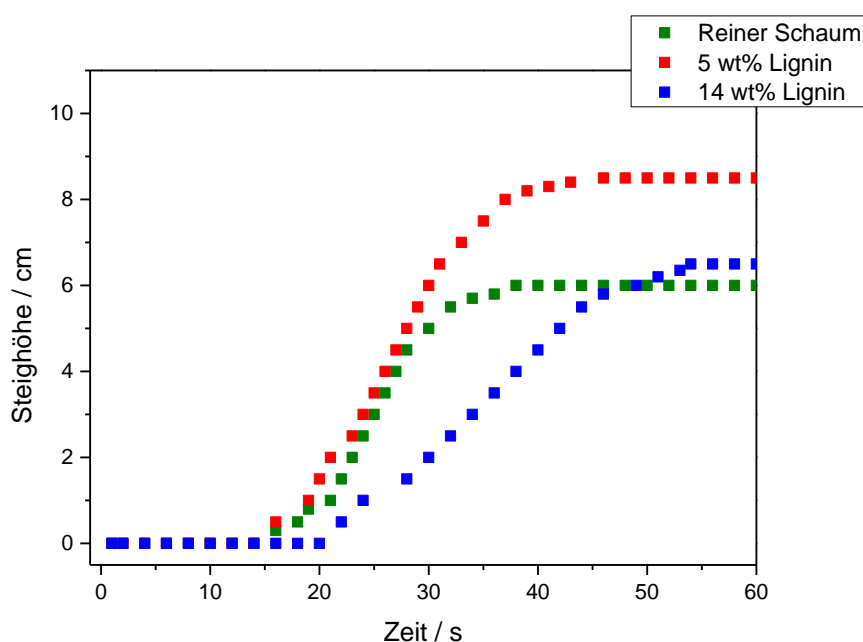
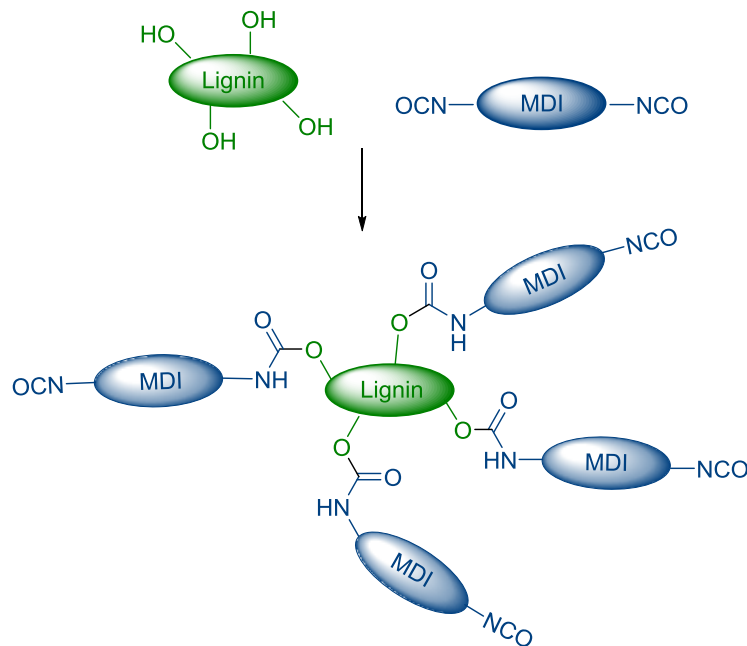


Abbildung 6-9: Zeitlicher Verlauf der Schaumreaktion mit zunehmender Zeit von einem Schaum ohne Lignin und von Schäumen mit einem Ligningehalt von 5 wt% und 14 wt%.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Steighöhe durch das Einbringen von Lignin maßgeblich beeinflusst wird. Der Schaum mit 5 wt% Lignin erreicht mit 9,5 cm eine deutlich höhere Steighöhe als z.B. die Referenz. Bei einem Ligningehalt von 14 wt% ist die Steighöhe vergleichbar mit dem Schaum ohne Lignin. Es wird auch deutlich, dass der Referenzschaum die Schäumungsreaktion mit 36 Sekunden am schnellsten abgeschlossen hat, hingegen benötigt der 14 wt% Schaum mit 54 Sekunden am längsten. Trotz längerer Startzeit erreicht der Schaum dennoch eine fast identische Steighöhe wie der Referenzschaum. Der 5 wt% Schaum und der Referenzschaum haben zu Beginn der Schäumungsreaktion ein sehr ähnliches Verhalten, beide beginnen etwa bei 16 Sekunden mit der Schäumungsreaktion und wachsen mit einer ähnlichen Geschwindigkeit, jedoch ist das Schaumwachstum ohne Lignin deutlich früher abgeschlossen.

Durch das Einarbeiten des Lignins dauert die Schaumreaktion länger und es wird eine höhere Steighöhe erreicht. Diese Ergebnisse spiegeln die Schaumzeiten der vorherigen Untersuchungen wieder.

Ob das Lignin bereits beim Mischen mit der Isocyanatkomponente reagiert und somit ein Lignin-Isocyanat-Präpolymer bildet, soll im Folgenden genauer untersucht werden. In Schema 4-1 ist die Reaktion zur Bildung des Präpolymers schematisch dargestellt.



Schema 6-3: Mögliche Reaktion zur Bildung eines Präpolymers aus Lignin und der Isocyanatkomponente.

Mit Hilfe eines Rheometers mit einem 25 mm Platte/Platte System wurde eine Mischung aus 1,66 g (25,1 %) Lignin und 4,95 g (74,9 %) Isocyanatkomponente untersucht. Dies entspricht dem Lignin-Isocyanatverhältnis eines Lignin/PU-Schaums mit einem Ligninanteil von 13,50 %. Die Messung wurde 8 Tage lange bei Raumtemperatur, einer konstanten Kreisfrequenz von 10 rad/s und einer konstanten Deformation von 0,5 % durchgeführt. Die Messung ist in Abbildung 6-10 dargestellt.  $G'$  (blaue Linie) stellt hierbei den Speichermodul dar, er steht für den elastischen (Festkörper-)Anteil in der Mischung.  $G''$  (rote Linie) ist der Verlustmodul, er steht für den viskosen (flüssigen) Anteil der Substanz. Die Y-Achse ( $G'$  und  $G''$  in Pascal) wird logarithmisch aufgetragen und die X-Achse (Zeitskala) linear. Besonders interessant ist, wie bereits in Kapitel 4.5 erläutert, der Gelpunkt. Dies ist der Punkt an welchem eine Substanz einen gleich großen Speicher- und Verlustmodul hat, also  $G' = G''$  (50%:50%). In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Rheometermessungen bei Raumtemperatur abgebildet.



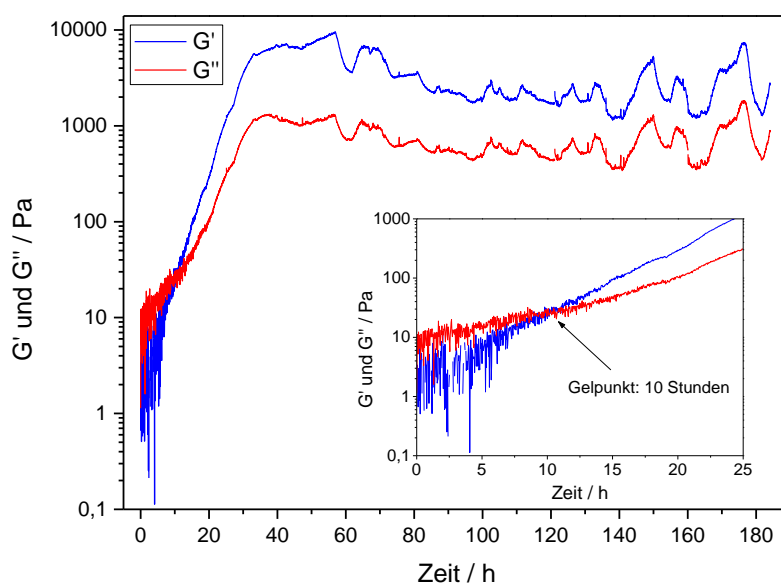


Abbildung 6-10: Ergebnisse der Rheometermessung von Lignin mit der Isocyanatkomponente bei Raumtemperatur über 8 Tage, bei konstanter Kreisfrequenz und konstanter Deformation.

Die Kurven von  $G'$  und  $G''$  zeigen anfänglich mit  $G'' > G'$  das flüssige Verhalten der Messprobe. Durch den direkten Anstieg der Kurven wird deutlich, dass der Aushärteprozess direkt beginnt. Nach etwa 10 h ist der Schnittpunkt der Kurven von  $G'$  und  $G''$  zu beobachten, hier ist der Gelpunkt mit einer Stabilität von 28 Pa erreicht. Nach etwa 39 h erreichen  $G'$  und  $G''$  einen Plateauwert. Da Lignin jedoch rheologisch sehr komplex ist und selbst nach 8 Tagen Messung immer noch Schwankungen gemessen werden können, ist die Angabe von direkten Werten für das Plateau fehlerbehaftet. Für die Kurve von  $G'$  liegt der Plateauwert zwischen 400 Pa bis 1200 Pa und für  $G''$  zwischen 1180 Pa und 9200 Pa. Trotz der immer noch schwankenden Werten bleiben sie auf einem konstanten Level. Zu Beginn der ersten 10 h der Messung sind starke Schwankungen in den Messwerten zu sehen, dies liegt daran, dass das Rheometer die Viskosität niedrigviskoser Medien nicht präzise bestimmen kann. Erst wenn durch die zunehmende Vernetzung und damit die Viskosität steigt, können die Daten genauer gemessen werden.

Um weitere Aussagen über das Aushärteverhalten machen zu können, wurden die Messungen bei 35 °C wiederholt. Die Messbedingungen werden hier gewählt wie bei der Messung bei Raumtemperatur. Durch die Erhöhung der Temperatur müsste auch die Vernetzungsreaktion und damit die Viskosität schneller ansteigen.



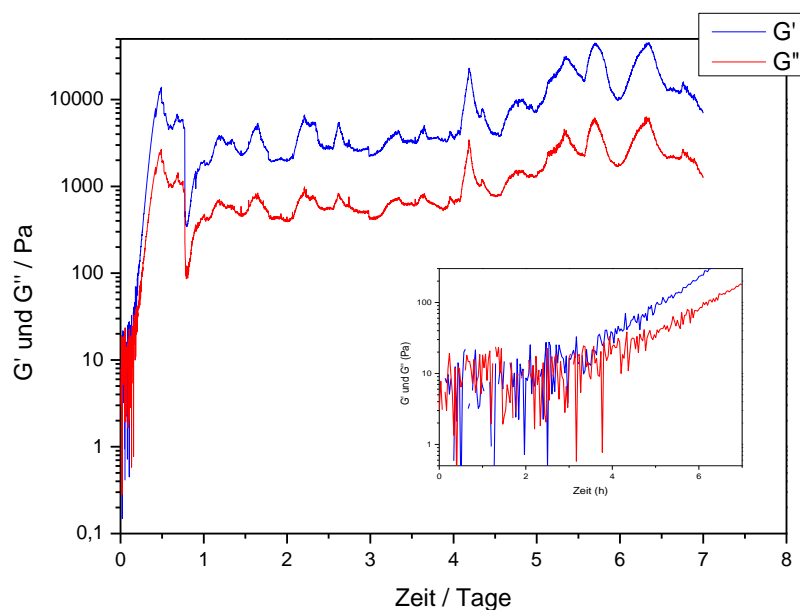


Abbildung 6-11: Rheometermessung von Lignin mit der Isocyanatkomponente bei einer Temperatur von 35 °C über 8 Tage, bei konstanter Kreisfrequenz und konstanter Deformation.

Durch die starken Schwankungen zu Beginn der Messung ist eine genaue Bestimmung des Gelpunktes nicht möglich. Es ist jedoch zu sehen, dass durch die Erhöhung der Temperatur der Gelpunkt zu einem früheren Zeitpunkt verschoben wird. Dies bedeutet, dass die Vernetzungsreaktion beschleunigt wird und die Viskosität stärker zunimmt im Vergleich zu der Reaktion bei Raumtemperatur. Auch hier ist wieder zu beobachten, dass  $G'$  und  $G''$  keinen konstanten Plateauwert annehmen.  $G'$  liegt hier etwa zwischen 360 Pa und 4100 Pa und  $G''$  bei 1900 Pa und 30500 Pa.

Zur Untersuchung eines Lignin-Isocyanat-Präpolymers wird Lignin in der Isocyanatkomponente gelöst und für definierte Zeiträume von Minimum 15 Minuten bis maximal 26 Stunden gerührt. Durch Zugabe der Polyolkomponente wird der Schaum gebildet. Der Ligninanteil beträgt 13,5 wt%. Abbildung 6-12 zeigt die Schäume mit steigender Reaktionszeit des Präpolymers.

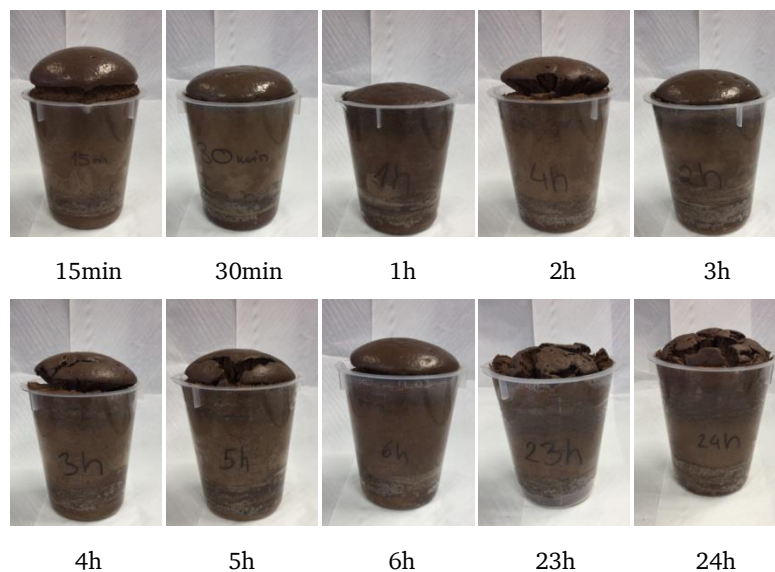


Abbildung 6-12: Abbildungen der Schäume zur Untersuchung des Präpolymers mit steigender Reaktionszeit.

In Tabelle 6-2 sind die gemessenen Start- und Steigzeiten der Schäume mit steigenden Reaktionszeiten aufgelistet.

Tabelle 6-2: Gemessene Start- und Steigzeiten der Schäume zur Untersuchung des Lignin-Isocyanat-Präpolymers. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1$ s angenommen.

Reaktionszeit /h	$t_{Start}$ /s	$t_{Steig}$ /s
0,25	19	54
0,5	18	50
1	19	49
2	17	47
3	17	45
4	15	45
5	15	45
6	15	45
23	16	40
24	15	40

Mit steigender Reaktionszeit für das „Präpolymer“ kommt es zu keiner signifikanten Veränderung der Startzeiten der Schäume. Die Steigzeiten sinken hingegen mit zunehmender Reaktionszeit, was auf eine Erhöhung Reaktionsgeschwindigkeit hindeutet. Es ist jedoch auch zu beachten, dass die Steighöhe leicht abnimmt. Der größte Unterschied in den Steigzeiten zeigt sich bei der Reaktionszeit von 15 min mit einer Steigzeit von 54 s bis zu der Reaktionszeit von 3 h mit 45 s. Bis zu einer Reaktionszeit von 6 h bleiben die Steigzeiten konstant bei 45 s. Die Steigzeiten der Schäume mit Reaktionszeiten ab 23 h liegen mit bei 40 s.

---

Bei Betrachtung von Abbildung 6-12 zeigt sich eine Bildung von Rissen in der Schaumoberfläche ab einer Reaktionszeit von 3 h und verstärkt ab einer Reaktionszeit von 23 h. Ein Grund hierfür kann die mögliche Bildung des Präpolymers und somit eine stärkere Vernetzung des Lignins im Schaum sein. Durch die relativ steife Struktur des Lignins kann die Elastizität der Porenwände sinken. Ein direktes Messen dieser Elastizität ist jedoch nicht trivial. Durch den Druck des entstehenden Gases bei der Schaumbildung können die Wände aufreißen, das Gas entweicht und es kommt zu niedrigeren Schaumhöhen.<sup>[36]</sup> REM Bilder hierzu sind in Kapitel 7.2 zu sehen.

Die Unterschiede zwischen den Synthesewegen wird auch anhand der Dichte sichtbar. In Abbildung 6-13 wird die Dichte bei zunehmendem Ligningehalt in der Polyolkomponente bzw. Isocyanatkomponente grafisch dargestellt. Die Dichte wurde gravimetrisch bestimmt. Hierfür wurden die Schäume jeweils auf eine Größe von 5x5x2,5 cm geschnitten und anschließend nach einer Lagerung für 24 Stunden in einem Normklimaraum mit einer Analysenwaage gewogen. Wird Lignin in die Isocyanatkomponente gemischt bleibt die Dichte konstant, erst ab einem Ligningehalt von 20,67 wt% steigt die Dichte leicht an. Dieser Anstieg ergibt sich daraus, dass die Schäume nicht mehr vollständig aufschäumen und damit die Dichte steigt. Es fällt auch auf, dass die Dichte der Schäume unterhalb dem Wert der Referenz liegen. Wird das Lignin hingegen in die Polyolkomponente gegeben, steigt die Dichte bereits bei einem Ligningehalt von 5,33 wt% an. Ab einem Ligningehalt von 9,77 wt% bis 19,43 wt% ist ein leichter Anstieg zu beobachten und ab 20,67 wt% steigt die Dichte wieder stärker an. Grund für diese deutlich höheren Dichten ist auch hier die schlechtere Löslichkeit des Lignins in der Polyolkomponente und der daraus schlechteren Schäumungsreaktion.

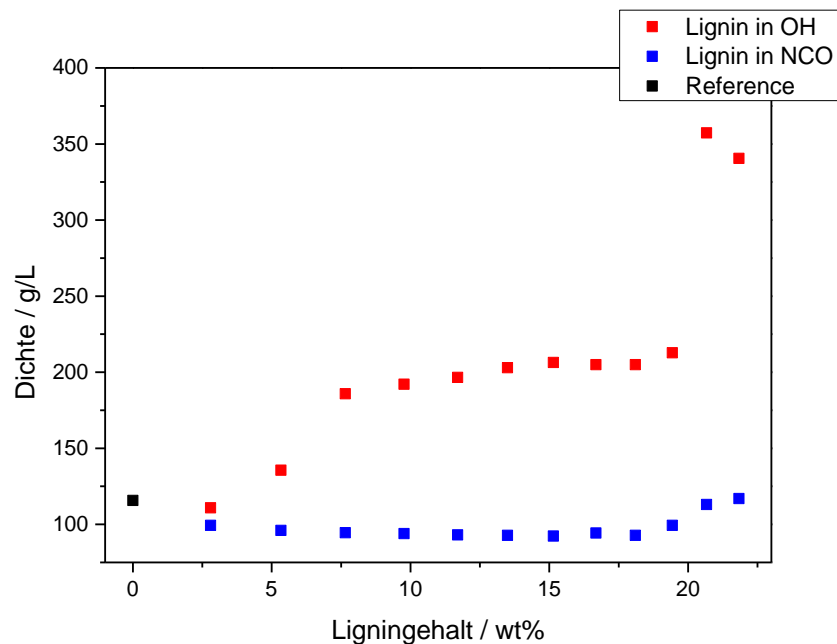


Abbildung 6-13: Darstellung der Dichte von Schäumen mit Lignin in der Polyolkomponente und der Isocyanatkomponente mit zunehmendem Ligninanteil.

## 6.2. Schäume mit funktionellen Gruppen (NCO, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH)

### Schäume mit Isocyanat-modifiziertem Lignin

Das zuvor mit Isocyanatgruppen modifizierte Lignin wurde als nächstes in die Polyurethanschäume eingebaut und ersetzt hier einen Teil der Isocyanatkomponente. In Abbildung 6-14 ist eine schematische Darstellung der PU-Herstellung gezeigt.

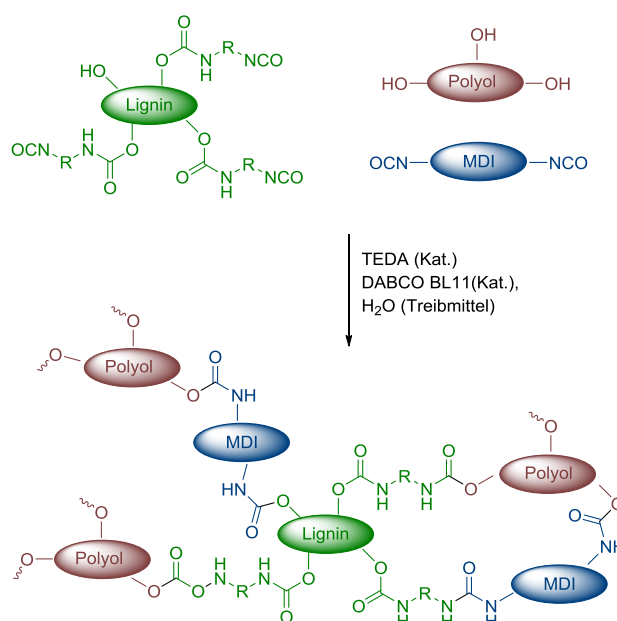


Abbildung 6-14: Schematische Darstellung der Polyaddition von funktionalisiertem Lignin, MDI und Polyol zur Herstellung eines PU-Schaums.

Zunächst werden zwei verschiedene PU-Schäume hergestellt, welche 1,98 wt% MDI-funktionalisiertes Lignin enthalten. Die beiden Schäume werden über die zwei unterschiedlichen Synthesewege hergestellt. Für die erste Variante wird zunächst das MDI-funktionalisierte Lignin mit der Isocyanatkomponente vermischt, anschließend wird die Polyolkomponente zugefügt. Bei der zweiten Variante wird zunächst das MDI-funktionalisierte Lignin mit der Polyolkomponente miteinander vermischt. Nach Vermischen wird die Isocyanatkomponente, welche auch MDI ist, zugegeben, wodurch die Schäumungsreaktion stattfindet. In Abbildung 6-15 sind die beiden erhalten Schäume dargestellt.

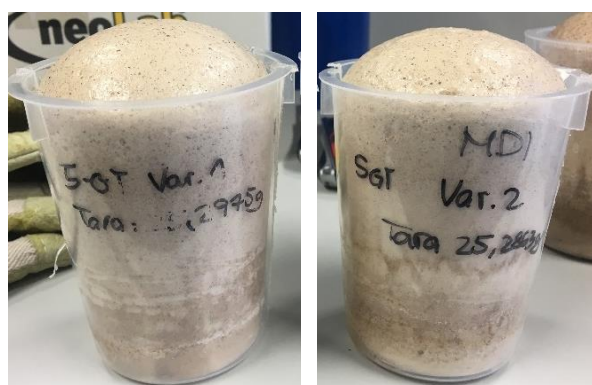


Abbildung 6-15: Darstellung zwei hergestellter PU-Schäume mit 1,98 wt% MDI-funktionalisierten Lignin nach Variante 1 (links, Lignin-MDI in Isocyanat) und Variante 2 (rechts, Lignin-MDI in Polyol).

Werden beide PU-Schäume miteinander verglichen, können augenscheinlich zwischen den unterschiedlichen Synthesewegen und den daraus resultierenden Schäumen keine Unterschiede festgestellt werden. Bei beiden Varianten werden die Schaumzeiten gemessen. Diese erhaltenen Zeiten sind in der nachfolgenden Tabelle 6-3 dargestellt.

Tabelle 6-3: Schaumzeiten des PU-Schaums mit 1,98 wt% NCO-funktionalisierten Lignin nach Variante 1 (KL-MDI in Isocyanat) und Variante 2 (KL-MDI in Polyol). Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1s$  angenommen.

	$t_{\text{Start}}/s$	$t_{\text{Steig}}/s$
<b>KL-MDI Variante 1</b>	15	41
<b>KL-MDI Variante 2</b>	12	36

Werden die Schaumzeiten der beiden Varianten verglichen, kann beobachtet werden, dass sich diese etwas unterscheiden. Der Schaum nach Variante eins (KL-MDI in Isocyanatkomponente) startet mit der Schäumungsreaktion später als der Schaum nach Variante 2 (KL-MDI in Polyolkomponente), jedoch ist seine Steigzeit auch länger. Alle weiteren Schäume werden nach Variante 2 durchgeführt, da auf diese Weise die Möglichkeit der Bildung eines Präpolymers besteht. Die NCO-Gruppen des MDI-funktionalisierten Lignins können bei dieser Variante

bereits mit den Hydroxygruppen des Polyols reagieren, wodurch diese durch Urethangruppen miteinander verknüpft sind. Folglich würden alle NCO-Gruppen mit dem Polyol abreagieren, weshalb nur noch OH-Gruppen vorhanden wären und das Präpolymer gebildet ist.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Konzentration des Lignin-MDI auf die Schaumzeiten werden Schäume mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen von MDI-funktionalisiertem Lignin hergestellt. Es werden Schäume mit 1,98 wt%, 3,88 wt% und 5,70 wt% NCO-funktionalisierten Lignin hergestellt, welche in Abbildung 6-16 dargestellt sind.

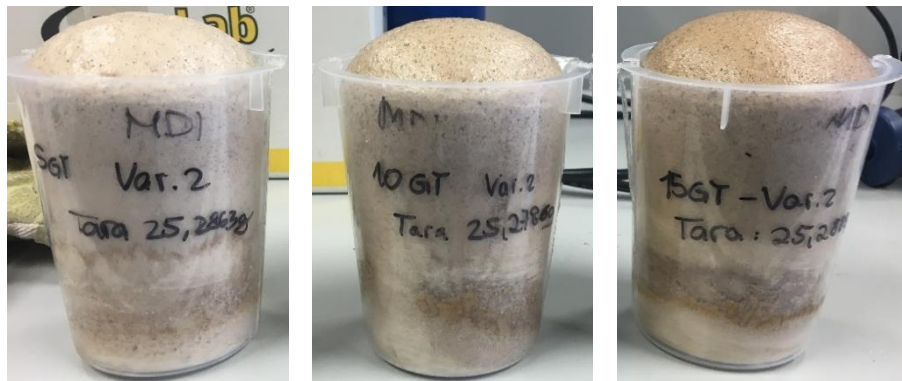


Abbildung 6-16: Darstellung der PU-Schäume mit 1,98 wt% funktionalisierten Lignin-MDI (links), 3,88 wt% funktionalisierten Lignin-MDI (Mitte) und 5,70 wt% NCO-funktionalisierten Lignin-MDI (rechts).

Zu Charakterisierung der Schäume werden ebenfalls die Schaumzeiten gemessen. In Tabelle 6-4 sind diese aufgelistet.

Tabelle 6-4: Schaumzeiten der PU-Schäume mit 1,98 wt%, 3,88 wt% und 5,70 wt% MDI-funktionalisierten Lignin. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1$ s angenommen.

	$t_{\text{Start}}/\text{s}$	$t_{\text{Steig}}/\text{s}$
<b>1,98 wt% KL-MDI</b>	12	36
<b>3,88 wt% KL-MDI</b>	11	42
<b>5,70 wt% KL-MDI</b>	13	47

Werden die Schaumzeiten der drei Schäume mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen MDI-funktionalisiertem Lignin verglichen, kann beobachtet werden, dass die Schaumzeiten mit steigendem Ligningehalt zunehmen. Dies kann auch hier auf die Viskosität der Schäume zurückzuführen sein, da diese mit steigendem Ligningehalt ansteigt.<sup>[36],[87]</sup> Das Lignin wird für die Schaumreaktion mit der Polyolkomponente vermischt. Durch die Einarbeitung des Lignins erhöht sich die Viskosität, was wiederum zur Folge hat, dass die unterschiedlichen Komponenten für die Schäumungsreaktion schlechter vermischt werden können. Des Weiteren hat die Erhöhung der Viskosität zur Folge, dass die Erzeugung und auch die Verteilung der entstehenden Poren erschwert wird.<sup>[36],[87]</sup> Als weiterer Grund für die steigenden Schaumzeiten

ist möglicherweise auf die Struktur von Lignin zurückzuführen. Durch die sehr komplexe Struktur des Lignins, sind die Isocyanatgruppen möglicherweise für das Polyol schwerer zugänglich, was wiederum als Folge hat, dass der Schäumungsprozess mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Im nächsten Schritt werden drei verschiedene Schäume hergestellt, die 5,70 wt% Isocyanat-funktionalisiertes Lignin enthalten. Hierbei werden die drei zuvor synthetisierten MDI, TDI- und HDI-funktionalisierten Lignine verwendet. Die daraus erhaltenen Schäume sind in Abbildung 6-17 abgebildet.

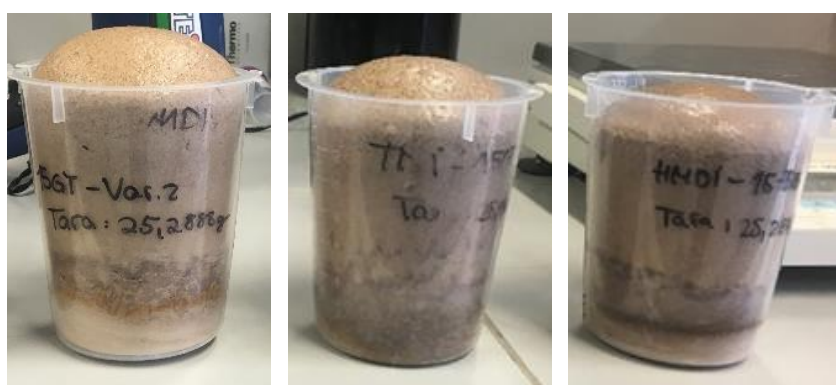


Abbildung 6-17: PU-Schäume mit unterschiedlichen NCO-funktionalisierten Ligninen mit Gewichtsanteilen von je 5,70 wt%. Von links nach rechts: MDI-funktionalisiertes Lignin, TDI-funktionalisiertes Lignin und HDI-funktionalisiertes Lignin.

Auch für diese Schäume werden die Schaumzeiten gemessen, welche in Tabelle 6-5 aufgeführt sind.

Tabelle 6-5: Schaumzeiten der PU-Schäume, mit einem Ligninanteil von 5,70 wt% mit Isocyanat-funktionalisiertem Lignin, als Referenz die Zeiten eines Schaums mit unmodifiziertem Lignin und ohne Lignin. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1s$  angenommen.

Lignin	$t_{\text{start}}/s$	$T_{\text{steig}}/s$
Reiner Schaum	14	32
Lignin	15	35
KL-MDI	13	47
KL-TDI	18	80
KL-HDI	22	106

Außerdem werden die Schaumzeiten in Abbildung 6-18 graphisch dargestellt.

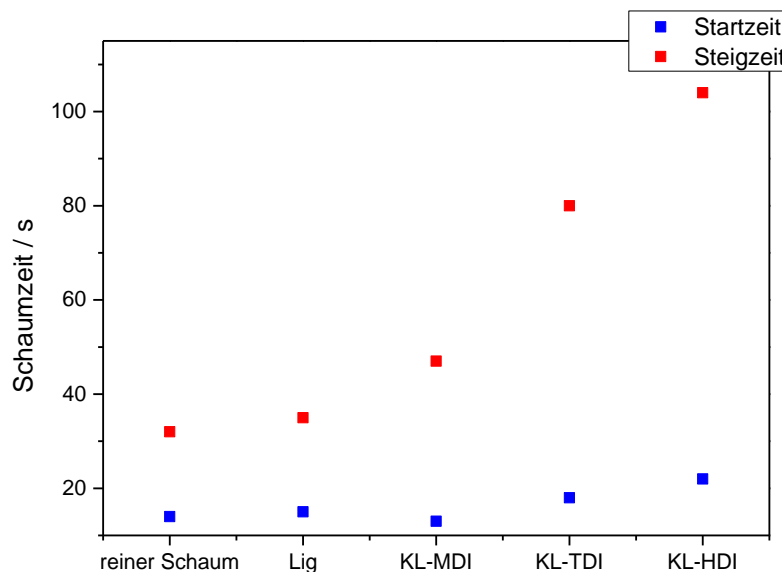


Abbildung 6-18: Graphische Darstellung der gemessenen Schaumzeiten mit Isocyanat-funktionalisierten Ligninen im Vergleich zu unmodifiziertem Lignin und einem Schaum ohne Lignin. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1$ s angenommen. Abbildung adaptiert von M.Zieglowski *et al.* in *Frontiers*, 2019, 7(562) unter CC BY 4.0 verwendet.

Die gemessenen Schaumzeiten zeigen, dass die Einarbeitung unterschiedlich funktionalisierter Lignine in den Schäumen zu unterschiedlichen Schaumzeiten führt. Wie erwartet korrelieren die Start- und Steigzeiten mit der Reaktivität der Isocyanatverbindungen. Die Reaktion des Referenzschaums (Schaum ohne Lignin) ist schneller als die Schäumungsreaktion aller Prepolymer- basierten Schäume. Auch der Schaum mit unmodifiziertem Lignin ist in seiner Schäumungsreaktion schneller als die der Prepolymere, aber etwas langsamer als der Schaum ohne Lignin. Hier ist jedoch zu beachten, dass bei der Herstellung des Schaums mit unmodifiziertem Lignin das Lignin in die Isocyanatkomponente gegeben wird und nicht wie bei den Prepolymeren in die Polyolkomponente. Bei den Prepolymerschäumen fällt auf, dass die Schäume welche aromatisch funktionalisierte Lignine, wie MDI- und TDI-funktionalisiertes Lignin, enthalten kürzere Schaumzeiten aufweisen, als solche die aliphatisches Diisocyanat, wie HDI-funktionalisiertes Lignin, enthalten. Die Schaumbildung mit dem MDI-modifizierten Lignin beginnt und endet deutlich schneller als die Reaktion von KL-TDI. Trotz des etwas höheren Isocyanatgehalts des mit TDI modifiziertem Lignin, reagiert es langsamer, der Grund hierfür ist, dass die zwei NCO-Gruppen des TDIs nicht dieselbe Reaktivität aufweisen. Die reaktivere Gruppe in Position 4 hat bereits bei der Modifizierung mit dem Lignin reagiert, die unreaktivere Gruppe steht nun für den Einbau in die Polyurethanschäume zur Verfügung. KL-HDI zeigt die geringste Reaktionsgeschwindigkeit, was die Hypothese unterstützt, dass die sterische Wirkung



des Ligninmoleküls einen geringeren Grad an Lignin-Lignin-Homo-Kopplungsreaktionen impliziert. Durch die langsame Vernetzung von KL-TDI und KL-HDI brachen die Zellwände des Schaums vor der Vernetzung, und die Strukturen der Schaumstoffe aus diesen Verbindungen kollabieren makroskopisch, bevor die endgültige Schaumstruktur eingestellt wurde. Dieser Effekt ist deutlicher auf den ausgenommenen REM Bildern zu erkennen. Im Kapitel 7.2 wird genauer auf die Morphologie eingegangen.

Neben der Bestimmung der Schaumzeiten werden die Schäume ebenfalls über die Dichten charakterisiert (Abbildung 6-19).

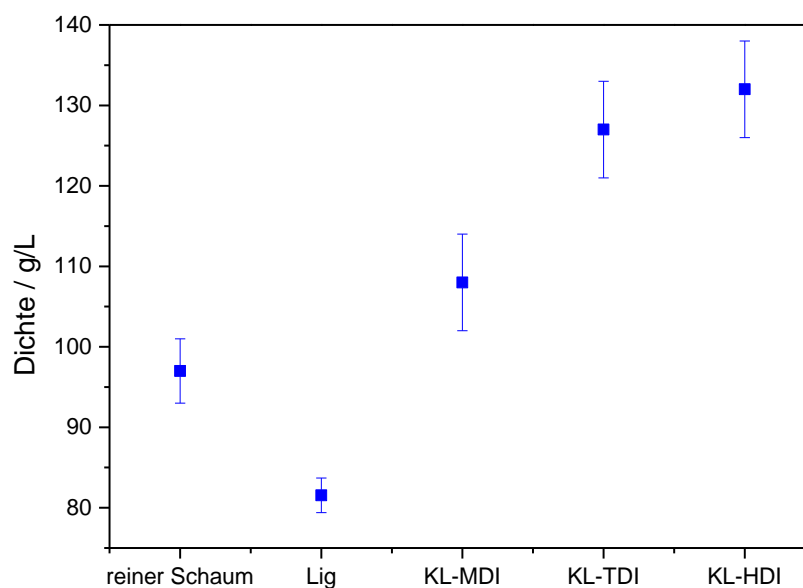


Abbildung 6-19: Dichtemessungen des Referenzschaums, des Schaums mit unmodifiziertem Lignin und der unterschiedlichen Isocyanat-modifizierten Schäume. Abbildung adaptiert von M.Zieglowski *et al.* in *Frontiers*, 2019, 7(562) unter CC BY 4.0 verwendet.

Abhängig vom Diisocyanat, mit welchem das Lignin funktionalisiert wurde, entstehen PU-Schäume mit unterschiedlichen Dichten, welche für die physikalischen Eigenschaften von Bedeutung sind. Wie bereits thematisiert brechen durch die langsamere Vernetzung von KL-TDI und KL-HDI die Zellwände des Schaums vor der Vernetzung, und die Strukturen der Schaumstoffe kollabierten makroskopisch, bevor die endgültige Schaumstruktur eingestellt wurde. Auch hier geben die REM Bilder in Kapitel 7.2 einen besseren Aufschluss. Dadurch ist die Dichte sowohl des KL-TDI als auch des KL-HDI-basierten Schaums deutlich höher als das des Schaums auf KL-MDI-Basis. Der Referenzschaum ohne Lignin lieferte jedoch das geringste Volumengewicht. Hingegen liegt die Dichte des Schaums mit unmodifiziertem Lignin unterhalb

der Dichten der anderen Schäume. Der Unterschied zwischen den Schäumen kann daran liegen, dass die Blasenbildung, die während der Schäumungsreaktion stattfindet, schneller ist als die CO<sub>2</sub>-Erzeugung in den Isocyanat- Lignin- basierten Schäumen und damit die unterschiedlichen Viskositäten der Formulierungen eine wesentliche Ursache darstellen.

### Schäume mit aminiertem Lignin

Aus den zuvor aminierten Ligninen werden ebenfalls Schäume synthetisiert. Die Idee ist hierbei durch die Aminierung eine Steigerung der Reaktivität zu erlangen und damit einen homogenen Einbau des Lignins in die Polyurethanschäume zu ermöglichen. Ein Teil der Polyolkomponente wird hierbei durch die aminierten Lignine ersetzt und durch eine Reaktion mit der Isocyanatkomponente mittels Harnstoffbindung in den Schaum eingebaut. Es werden zunächst wieder zwei Schäume mit jeweils 2,80 wt% DETA- modifiziertem Lignin auf zwei unterschiedliche Synthesewege hergestellt. Bei Weg 1 wird das modifizierte Lignin zuerst in die Isocyanatkomponente gegeben und anschließend das Polyol zugegeben, bei Weg 2 ist die Zugabe genau umgekehrt.

Wie in Abbildung 6-20 zu sehen ist, wird durch das Vermischen des mit DETA modifizierten Lignins in der Polyolkomponente (Weg 2) ein höher gestiegener Schaum erzeugt, als das Vermischen in der Isocyanatkomponente (Weg 1).

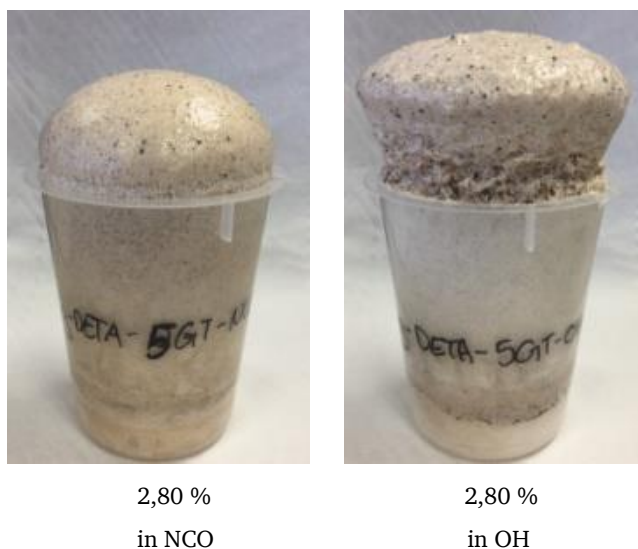


Abbildung 6-20: Unterschied von Schäumen mit 2,80 wt% DETA modifiziertem Lignin in der Isocyanatkomponente (links) und in der Polyolkomponente (rechts).

Auch bei diesen Schäumen werden für einen besseren Vergleich die Schaumzeiten miteinander verglichen (siehe Tabelle 6-6). Hierbei ist zu sehen, dass die Reaktion bei Zugabe des Lignins in die Polyolkomponente mit 10 Sekunden deutlich früher beginnt, als bei der Zugabe in die Isocyanatkomponente mit 16 Sekunden. Die Reaktion dauert mit 48 Sekunden länger bei der Zugabe in die Polyolkomponente, jedoch nimmt der Schaum auch ein größeres Volumen an.

Bei der Synthese, in der das aminierte Lignin in die Polyolkomponente eingebracht wird, kann eine bessere Schäumungsreaktion beobachtet werden. Aus diesem Grund werden die folgenden Schäume auf diese Weise hergestellt.

Tabelle 6-6: Schaumzeiten von Schäumen mit 2,80 wt% DETA modifiziertem Lignin in der Isocyanatkomponente und in der Polyolkomponente. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1$ s angenommen.

	$t_{\text{Start}}/\text{s}$	$t_{\text{Steig}}/\text{s}$
<b>KL-DETA Weg 1</b>	16	34
<b>KL-DETA Weg 2</b>	10	48

Die Schäume werden zunächst auf den Einfluss der Konzentration des aminierten Lignins getestet. Hierfür wird das DETA-modifizierte Lignin zuerst in die Polyolkomponente eingebracht und die Schaumzeiten gemessen. In Abbildung 6-21 sind die hergestellten Schäume dargestellt.

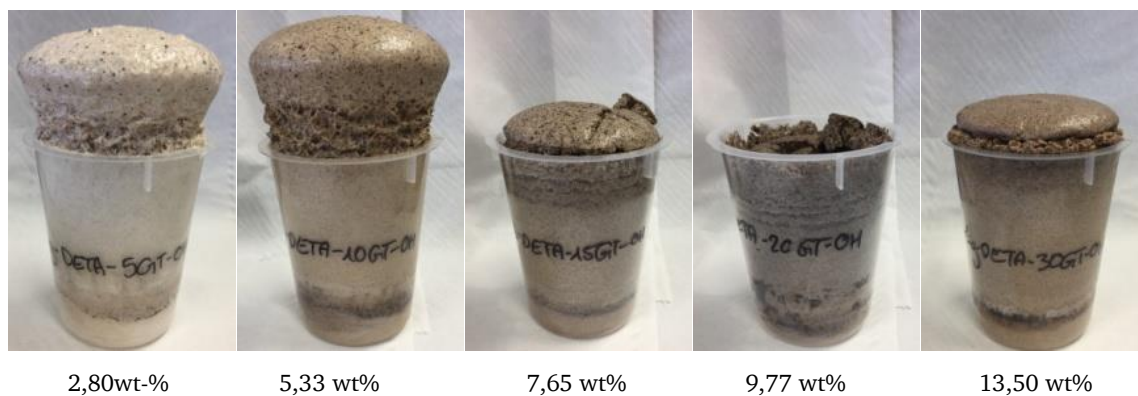


Abbildung 6-21: Schäume mit zunehmendem Ligningehalt mit DETA-modifiziertem Lignin.

Es ist zu sehen, dass die Schäume eine heterogene Verteilung des Lignins aufweisen. Bis zu einem Ligninanteil von 5,33 wt% steigen die Steighöhen der Schäume an, danach sinken diese ab. Es wird außerdem beobachtet, dass die Schäume höheren Ligninanteilen ab 9,77 wt% erst aufschäumen und zum Ende der Reaktion in sich zusammenfallen. Ein Grund hierfür kann sein, dass die Amingruppen im Lignin mit dem Polyol ein Präpolymer bilden und somit eine stärkere Vernetzung vorliegt. Durch die relativ steife Struktur des Lignins kann jedoch die Elastizität der Porenwände sinken und durch den Druck des entstehenden Gases bei der Schaumbildung die Wände aufreißen. Das für die Schäumungsreaktion nötige Gas kann frühzeitig entweichen, die Schäume verlieren ihre Stabilität und kollabieren. In der folgenden Tabelle 6-7 sind die Start- und Steigzeiten der Schäume aufgelistet.

Tabelle 6-7: Gemessene Start- und Steigzeiten der Schäume mit zunehmendem Gehalt an DETA-modifiziertem Lignin. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1$ s angenommen.

	$t_{\text{Start}}/\text{s}$	$t_{\text{Steig}}/\text{s}$
<b>2,80 wt% KL-DETA</b>	10	48
<b>5,33 wt% KL-DETA</b>	13	48
<b>7,65 wt% KL-DETA</b>	15	47
<b>9,77 wt% KL-DETA</b>	16	46
<b>13,5 wt% KL-DETA</b>	15	46

Auch hier wird wie bei den Schäumen zuvor beobachtet, dass die Startzeit mit steigendem Ligninanteil zunimmt, sie steigt von 10 s auf 16 s an. Es fällt jedoch auch auf, dass die Schäume eine sehr kurze Startzeit haben. Im Vergleich dazu liegt der Startwert des Referenzschaums bei 14 s. Der Schaum mit einem Ligningehalt von 2,80 wt% beginnt somit 4 s früher mit der Schäumungsreaktion. Auch die Startzeiten der Schäume mit steigendem Ligningehalt liegen in einem ähnlichen Bereich wie der Referenzschaum. Ein möglicher Grund für diesen früheren Beginn könnte die höhere Reaktivität des Lignins durch die Amingruppen sein. Die Steigzeiten hingegen sinken mit zunehmendem Ligninanteil von 48 s auf 46 s, wobei die Steighöhen abnehmen. Das Abnehmen der Schaumzeit könnte auch auf die erhöhte Reaktivität des eingebrachten Lignins hindeuten.

Im folgenden Schritt werden die aminierten Lignine in die Schäume mit einem Ligningehalt von 5,33 wt% eingearbeitet. Hierbei werden die vier mit Diethylentriamin (DETA)-, Propandiamin (PDA)- und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )- funktionalisierten Lignine verwendet. In der folgenden Abbildung 6-22 sind die hergestellten Schäume gezeigt.

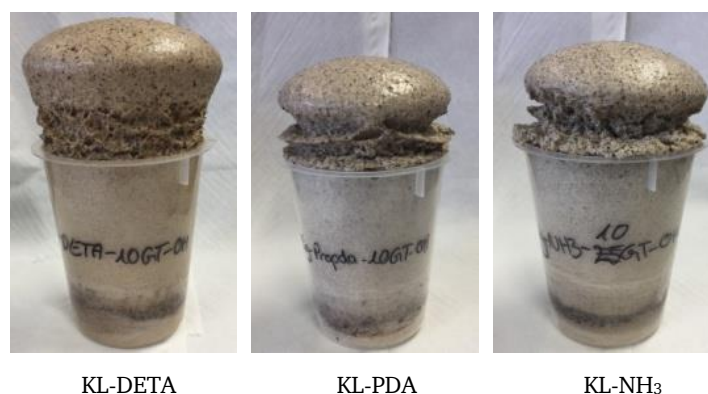


Abbildung 6-22: Schäume mit DETA-, PDA- und  $\text{NH}_3$ - modifizierten Lignin mit einem Ligningehalt von 5,33 wt%.

Der Schaum mit DETA modifiziertem Lignin hat eine heterogene Ligninverteilung, jedoch ist der Schaum nach der Schäumungsreaktion stabil und kollabiert nicht. Der Schaum aus

Propandiamin modifiziertem Lignin weist ebenfalls eine heterogene Verteilung des Lignins im Schaums auf. Es ist außerdem zu sehen, dass der Schaum nach der Reaktion wieder etwas kollabiert ist. Die Verwendung von Ammoniak modifiziertem Lignin führt auch zu einer heterogenen Verteilung des Lignins im Schaum. Es ist außerdem zu sehen, dass auch dieser Schaum nach der Reaktion wieder kollabiert ist. Für einen besseren Vergleich der Schäume werden die Schaumzeiten gemessen. Die gemessenen Start- und Steigzeiten dieser Schäume sind in der Tabelle 6-8 aufgelistet.

Tabelle 6-8: Start- und Steigzeiten der Schäume mit DETA-, PDA- und  $\text{NH}_3$ - modifizierten Lignin mit einem Ligningehalt von 5,33 wt%. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1\text{s}$  angenommen.

Probe	$t_{\text{Start}}/\text{s}$	$t_{\text{Steig}}/\text{s}$	Amingehalt/ mmol/g
Reiner Schaum	14	32	--
Lignin	15	35	--
KL- $\text{NH}_3$	10	34	1,36
KL-DETA	13	48	1,64
KL-PDA	5	37	1,74

Bei den Start- und Steigzeiten werden bei den unterschiedlich aminierten Ligninen unterschiedliche Zeiten gemessen und es ist offensichtlich, dass Start- und Steigzeiten nicht mit der Reaktivität der Aminverbindung korrelieren. Das KL-PDA Lignin besitzt die schnellste Startzeit mit 5 Sekunden, dieses Ergebnis war zu erwarten, da dieses Lignin mit 1,74 mmol/g auch die höchste Modifizierungsrate besitzt. Der Schaum mit KL-DETA hingegen ist hingegen mit 13 Sekunden deutlich langsamer. Das KL- $\text{NH}_3$  hat mit 1,36 mmol/g einen geringeren Amingehalt als KL-DETA (1,64 mmol/g), dennoch ist die Startzeit mit 10 Sekunden etwas schneller. Der Grund hierfür könnte sein, dass durch die sehr kurze Seitenkette des Ammoniaks am Lignin keine sterische Hinderung auftritt und damit das Lignin schneller in die Schaumgeometrie eingebaut werden kann. Obwohl KL-PDA die schnellste Startzeit hat, ist es nicht am schnellsten abgebunden, KL- $\text{NH}_3$  ist mit 34 Sekunden im Vergleich zu 37 Sekunden etwas schneller mit der Reaktion. Im Vergleich zu dem Referenzschaum und dem Schaum mit unmodifiziertem Lignin starten die Schäume mit aminierte Lignin deutlich schneller, was an der wahrscheinlich an der höheren Reaktivität liegt. Die Steigzeiten hingegen sind miteinander im selben Bereich vergleichbar.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Dichten der Schäume mit aminierte Lignin bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 6-23 zu finden.

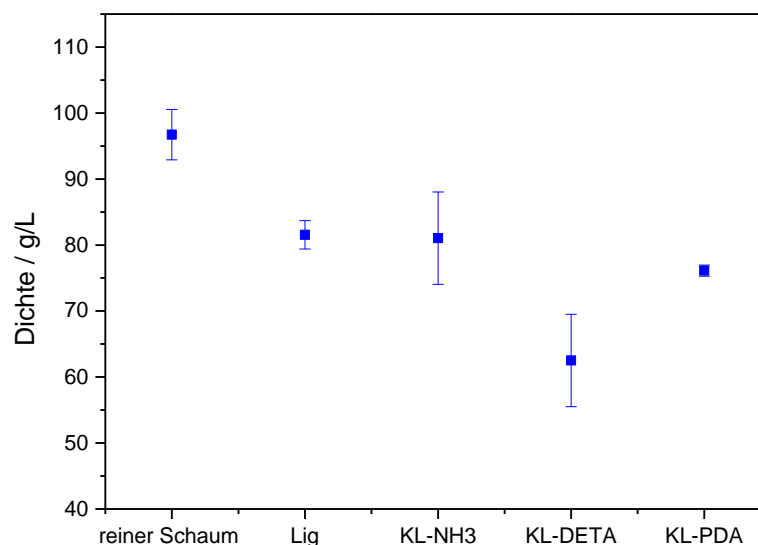


Abbildung 6-23: Dichten der Schäume mit aminiernem Lignin sowie des Referenzschaums ohne Lignin und mit unmodifiziertem Lignin.

Im Vergleich der Dichten fällt auf, dass die Dichten der Schäume mit den aminiern Ligninen unterhalb der Dichte des Schaums ohne Lignin und auch unterhalb des Schaums mit unmodifiziertem Lignin liegen. Der Grund hierfür könnte sein, dass durch die höhere Reaktivität des Lignins durch die eingebrachten Amingruppen die Geschwindigkeit der Schaumreaktion erhöht, dadurch das Aufschäumen schneller stattfindet und die Struktur des Schaums nicht vor Ende der Reaktion vorzeitig kollabiert.

### Schäume mit hydroxymethyliertem Lignin

Auch das durch Hydroxymethylierung modifizierte Lignin soll in den PU-Schaum eingebracht und charakterisiert werden. Bei Synthesebedingungen von 90 °C und 180 Minuten Reaktionszeit, konnte die höchste Anzahl an OH- Gruppen (13,29 mmol/g) gemessen werden konnte. Aus diesem Grund wird dieses Lignin für die Einarbeitung in die Schäume verwendet. Wie sich in Experimenten mit reinem Kraft Lignin gezeigt hat, ist eine gute Schäumungsreaktion zu beobachten, wenn das Lignin im Schaum vor der Zugabe der OH-Komponente bereits in der Isocyanatkomponente gelöst wurde. Diese Strategie wurde auch für die Schaumbildung mit hydroxymethyliertem Lignin verfolgt, da bis auf die Anzahl der OH-Gruppen keine weitere chemische Modifizierung stattgefunden hat. In Abbildung 6-24 sind die resultierenden Schäume mit steigendem Ligningehalt aufgeführt.

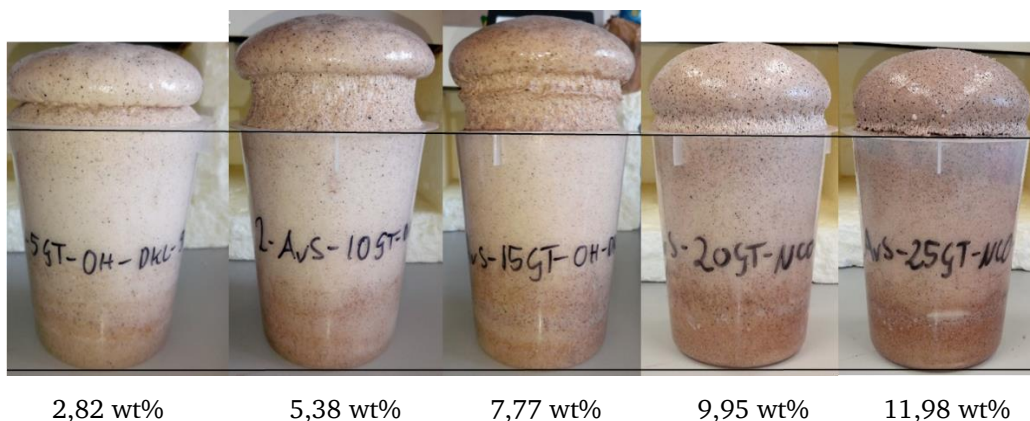


Abbildung 6-24: PU-Schäume mit steigendem Gehalt an hydroxymethyliertem Lignin.

Es fällt auf, dass auch hier die Schäume unterschiedlich aufschäumen. Bis zu einem Ligningehalt von 7,77 wt% ist ein Anstieg der Steighöhe zu beobachten. Anschließend sinkt die Steighöhe wieder ab. Mit zunehmendem Ligningehalt ist eine inhomogene Verteilung des Lignins im Schaum zu beobachten. Der Grund hierfür ist, dass bei der Modifikation des Lignins neue funktionelle Gruppen in das Lignin eingebaut werden. Da der Hauptteil dieser Gruppen jedoch OH-Gruppen sind, welche die Löslichkeit steigern sollten, ist der wahrscheinliche Grund für die schlechtere Löslichkeit die ablaufende Nebenreaktion bei der Hydroxymethylierung bei der es zu einer Kondensation von zwei Ligninmolekülen kommt (siehe Kapitel 2.2). Durch die Kondensationsreaktionen werden Ligninmoleküle untereinander verknüpft. Diese Netzwerkbildung und Erhöhung des Molekulargewichts bedingt die Verschlechterung der Löslichkeit. Es ist aus der Literatur bekannt, dass langkettige Ligninmoleküle weitgehend unlöslich sind.<sup>[111]</sup>

Für einen besseren Vergleich der Schäume werden die Start- und Steigzeiten der zuvor hergestellten Schäume verglichen. In Tabelle 6-9 werden die PU-Schäume mit unterschiedlichen Anteilen an hydroxymethyliertem Lignin auf ihre Start- und Steigzeiten untersucht.

Tabelle 6-9: Schaumzeiten der Schäume mit steigendem Gehalt an hydroxymethyliertem Lignin und als Referenz ohne Lignin. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von  $\pm 1$ s angenommen.

	$t_{\text{Start}}/\text{s}$	$t_{\text{Steig}}/\text{s}$
<b>Reiner Schaum</b>	14	32
<b>2,82 wt% KL-CH<sub>2</sub>OH</b>	14	38
<b>5,38 wt% KL-CH<sub>2</sub>OH</b>	15	45
<b>7,77 wt% KL-CH<sub>2</sub>OH</b>	15	50
<b>9,95 wt% KL-CH<sub>2</sub>OH</b>	15	44
<b>11,98 wt% KL-CH<sub>2</sub>OH</b>	15	48

Bei den Startzeiten zeigt sich mit zunehmendem Ligningehalt keine Änderung der Zeit. Die Steigzeiten zeigen einen Anstieg Zeit bis zu einem Ligningehalt von 7,77 wt% auf 50 Sekunden, daraufhin fällt die Steigzeit wieder. Die Erklärung für dieses Abfallen der Zeit liegt in dem Schäumungsverhalten der unterschiedlichen Schäume. Bis zu einem Ligningehalt von 7,7 wt% nimmt die Schaumhöhe mit zunehmendem Ligningehalt zu (siehe Abbildung 6-24), danach jedoch nimmt die Schaumhöhe wieder ab. Durch diese geringere Schaumhöhe läuft auch das Abbinden der Schäume schneller ab. Im Vergleich zum Referenzschaum ohne Lignin benötigt dieser auch hier eine etwas kürzere Reaktionszeit.

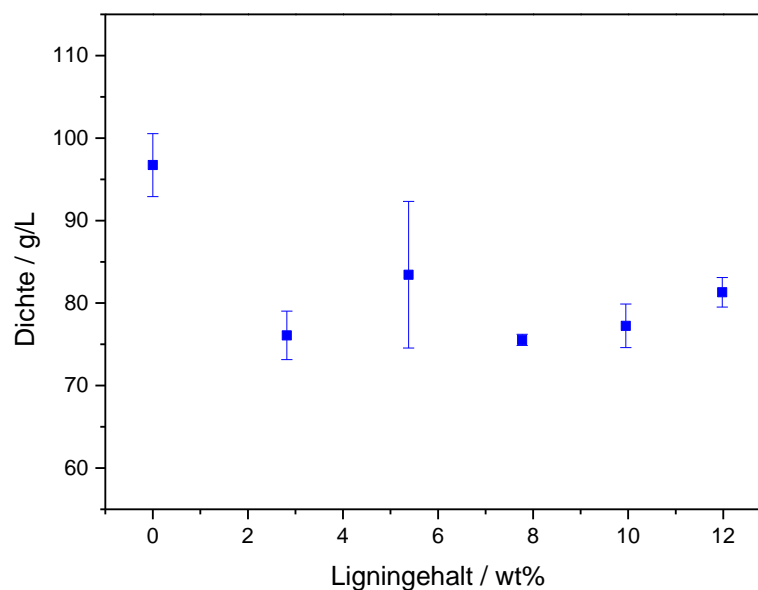


Abbildung 6-25: Gemessene Dichten der Schäume mit hydroxymethyliertem Lignin mit steigendem Ligninanteil und als Referenz ohne Lignin.


Beim Vergleich der gemessenen Dichten der Schäume mit hydroxymethyliertem Lignin fällt auf, dass die Dichte mit steigendem Ligninanteil annähernd konstant bleibt. Auch bei höheren Ligninmengen liegt die Dichte bei etwa 75 g/L. Auch bei den Schäumen mit unmodifiziertem Lignin war zu beobachten, dass ein zunehmender Ligninanteil keinen Einfluss auf die Dichte der Schäume auswirkt. Es fällt jedoch auf, dass die Dichten im Vergleich zum Schaum ohne Lignin deutlich geringer sind. Die Dichte des reinen Schaums liegt etwa bei 97 g/L und liegt damit zu den modifizierten Schäumen mit 75 g/L deutlich darüber. Der Grund hierfür könnte sein, dass trotz der hohen Anzahl an OH-Gruppen der Einbau negativ beeinflusst wurde, da sich durch die zunehmende Vernetzung die Löslichkeit verschlechtert hat.



### 6.3. Vergleich der Schaumbildungseigenschaften

In der folgenden Tabelle 6-10 wird der Referenzschaum ohne Lignin und der Schaum mit unmodifiziertem Lignin, sowie die Schäume mit Isocyanat- modifiziertem, aminiertem und hydroxymethyliertem Lignin verglichen. Alle Schäume haben einen Ligninanteil von 5,3 wt%.

Tabelle 6-10:Übersicht der Schäume

Schaum	Bild	Reiner Schaum	Lignin	KL-MDI	KL-TDI	KL-HDI	KL-NH <sub>3</sub>	KL-DETA	KL-PDA	KL-CH <sub>2</sub> OH
										
Startzeit /s		15	15	13	18	22	10	13	5	15
Steigzeit / s		32	35	47	80	106	34	48	37	45
Dichte/ g/L		67±3	82±2	108±1	127±6	132±6	81±1	63±7	76±1	83±9

---

## 7. Eigenschaften der Schäume (reines Lignin und modifiziertes Lignin)

---

### 7.1. Chemische Eigenschaften

Die hergestellten Schäume sollen auf ihre chemische Stabilität untersucht werden. Hierfür werden sie in verschiedenen Lösemitteln extrahiert, gewogen und der Massenverlust bestimmt. Auf diese Weise soll ermittelt werden, ob das Lignin kovalent in das Polymernetzwerk gebunden ist und sich nicht mehr extrahieren lässt oder ob das Lignin als Füllstoff ungebunden vorliegt und sich somit herauslösen lässt. Auf diese Weise kann außerdem überprüft werden, in wie weit die Schäume für eine spätere Anwendung im Haushalt geeignet sind. Kann zum Beispiel Lignin aus den Schäumen extrahiert werden, wenn dieser z.B. als Matratzenmaterial verwendet wird und mit Wasser oder Urin in Kontakt kommt. Es wird als Lösemittel zum einen THF verwendet, da dies ein sehr gutes Lösemittel für Lignin ist und dadurch sicherstellen kann ungebundenes Lignin effektiv aus dem Netzwerk zu lösen, aber auch Wasser und synthetischer Urin werden in den folgenden Extraktionsexperimenten genutzt, da diese Lösemittel anwendungsnah sind. Zunächst wurden Schäume, die verschiedene Anteile unmodifizierten Lignins enthalten, extrahiert. Hierfür wurden etwa 0,4 g Schaum in Würfel geschnitten über einen vorgegebenen Zeitraum (2 Wochen) in THF, Wasser und synthetischer Urin extrahiert. Das Gewicht der Schäume vor und nach der Extraktion wurde gravimetrisch bestimmt und daraus der Massenverlust errechnet. In Abbildung 7-1 sind die Extrakte der PU-Schäume mit unmodifiziertem Lignin zu sehen. Hier wird deutlich, dass mit steigendem Ligningehalt mehr Lignin herausextrahiert wird. Deutlich wird dies auch durch die Zunahme der Intensität der Braunfärbung der Extrakte mit steigendem Ligningehalt zunimmt.



Abbildung 7-1: Extrakte der PU-Schäume nach der Extraktion mit verschiedenen Anteilen an unmodifiziertem Lignin.

Auch der absolute und der relative Massenverlust für diese Schäume wurde bestimmt. Der absolute Massenverlust gibt hier den tatsächlichen Massenverlust wieder und der relative Massenverlust berücksichtigt die Menge an Lignin, die in den PU-Schaum eingebracht wurde. In Abbildung 7-2 sind die Ergebnisse der Extraktion in THF dargestellt.

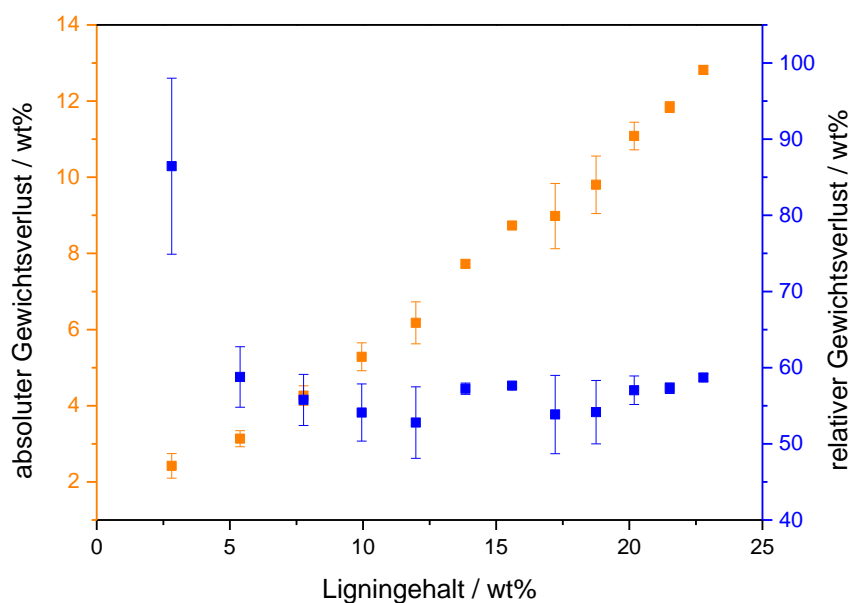


Abbildung 7-2: Absolute und relative Massenverluste von PU Schäumen mit zunehmendem Ligningehalt nach der Extraktion in THF.

Auch hier wird bei den Ergebnissen deutlich, dass mit steigendem Ligningehalt mehr Lignin aus den Schäumen herausgelöst werden kann. Es ist ein nahezu linearer Anstieg zu erkennen. Der relative Gewichtsverlust zeigt, dass etwa 50 % bis 60 % des Lignins nicht kovalent in den Schaum gebunden sind und somit extrahiert werden können. Diese Ergebnisse zeigen, dass der größte Teil des Lignins hauptsächlich als Füllstoff im Schaum vorliegen und nicht in das Polymernetzwerk eingebaut werden. Der Grund hierfür ist, dass die im Lignin vorliegenden Hydroxygruppen nicht reaktiv genug sind um an der Polyadditionsreaktion teilzunehmen. Es könnte des Weiteren sein, dass das Lignin durch seine sterisch anspruchsvolle Struktur die Zugänglichkeit der reaktiven Zentren blockiert und somit nicht an der Reaktion teilnehmen kann. Auch die Beständigkeit der Schäume gegen Wasser wurde getestet. Hier sind die Ergebnisse in Abbildung 7-3 zu finden. Aufgrund einer besseren Übersicht wird hier lediglich der absolute Massenverlust gezeigt.

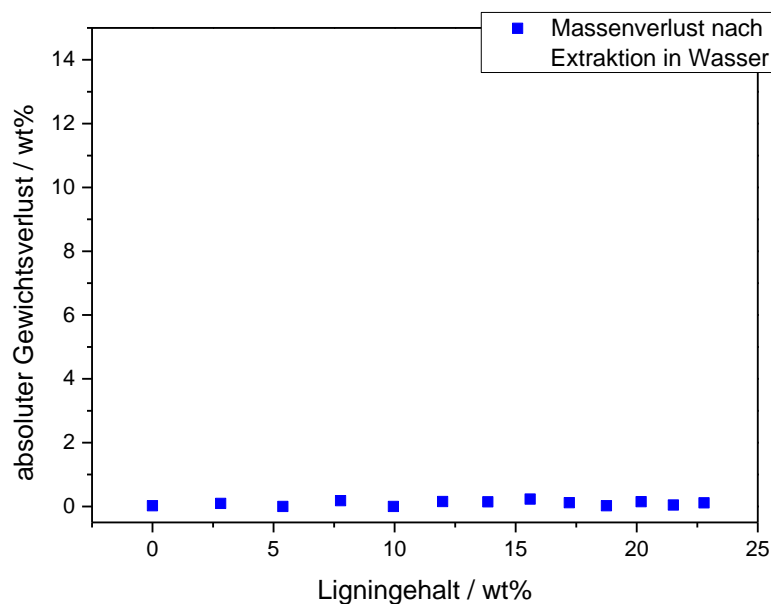


Abbildung 7-3: Absolute Massenverluste nach der Extraktion in Wasser von PU- Schäumen mit steigendem Ligningehalt mit unmodifiziertem Lignin.

Beim Betrachten der Ergebnisse wird deutlich, dass minimale Mengen ( $<0,5$  wt% absolut) Lignin aus den Schäumen extrahiert werden kann. Auch mit steigendem Ligningehalt bleibt das Lignin in den Schäumen und kann nicht herausgelöst werden. Der Grund hierfür ist, dass Lignin nicht in Wasser löslich ist und somit keine ungebundenen Monomerbestandteile herausgelöst wurden.

Auch die Beständigkeit der Schäume gegen Urin wurde untersucht. Hierfür wurde ein künstlicher Urin synthetisiert und verwendet. Hierbei wird Harnstoff in Wasser gelöst, weitere Bestandteile sind Kreatinin, Harnsäure, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat, Calciumphosphat, Natriumcarbonat und Diammoniumhydrogenphosphat. Die genaue Zusammensetzung ist in Kapitel 10.3.6. zu finden. Auch hier wird aufgrund einer besseren Übersicht, lediglich der absolute Massenverlust aufgezeigt (Abbildung 7-4).

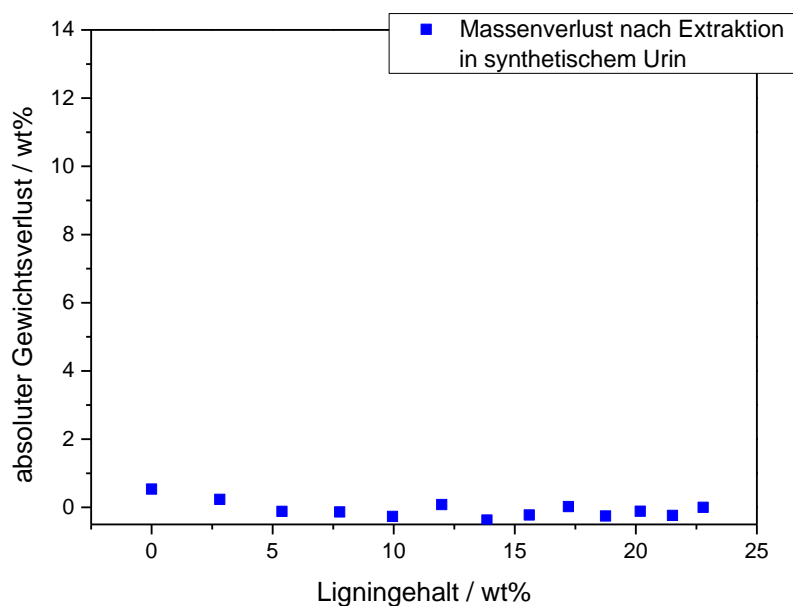


Abbildung 7-4: Absolute Massenverluste nach der Extraktion in synthetischem Urin von PU- Schäumen mit steigendem Ligningehalt mit unmodifiziertem Lignin.

An den Ergebnissen ist zu sehen, dass kein signifikanter Massenverlust mit steigendem Ligningehalt zu beobachten ist. Der Grund hierfür ist, dass der Hauptbestandteil des synthetischen Urins Wasser ist und da bereits gezeigt werden konnte, dass die Schäume gegenüber Wasser stabil sind. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass sich Lignin als Füllstoff für PU-Schaum-Matratzen eignet.

Um zu untersuchen, ob bei den Extraktionen tatsächlich nur Lignin aus den Schäumen herausextrahiert wurde, wurden verschiedene Referenzversuche durchgeführt. Hierfür wurde mit jedem der drei Lösemittel ein PU- Schaum ohne Lignin extrahiert, um zu zeigen, ob der reine Schaum gegen die jeweiligen Lösemittel stabil ist. Wird der reine Schaum mit THF extrahiert, kann ein Massenverlust von 0,39 wt% gemessen werden, bei der Extraktion mit Wasser wird ein Verlust von 0,02 wt% gemessen und bei synthetischem Urin 0,53 wt%. Da die Verluste sehr gering sind zeigt sich, dass der reine Schaum gegen alle drei Lösemittel beständig ist und nicht Bestandteile des Schaums herausgelöst werden.

Um zu untersuchen, ob lediglich Lignin oder auch Bestandteile des Schaums herausgelöst werden, wird außerdem das Extrakt genauer untersucht. Hierfür wurden IR-Messungen angefertigt und mit dem Spektrum von reinem Lignin verglichen. In Abbildung 7-5 sind zwei IR-Spektren gezeigt, einmal von reinem Lignin und zum anderen von der Lösung nach der Extraktion. Es ist zu sehen, dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden

Spektren gibt wodurch darauf geschlossen werden kann, dass in der Lösung nach der Extraktion reines Lignin vorliegt und keine weiteren Bestandteile des Schaums.

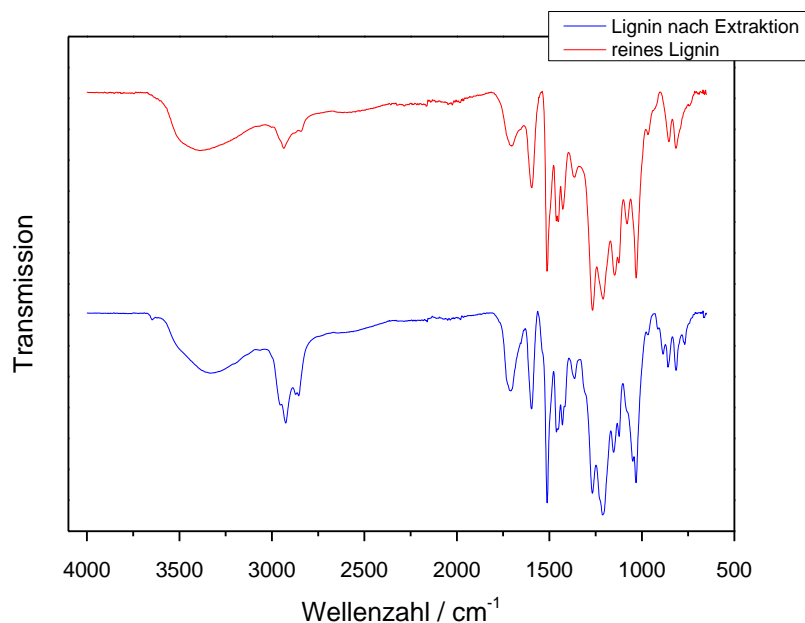


Abbildung 7-5: IR-Referenzmessung von reinem Lignin und dem Extrakt nach der Extraktion des Schaums mit Lignin.

Auch die PU- Schäume mit den modifizierten Ligninen wurden auf ihre chemische Beständigkeit und der Bindung des Lignins im Polymernetzwerk untersucht. In Tabelle 7-1 sind die Massenverluste der Schäume mit Isocyanat-modifizierten, aminiertem und hydroxymethyliertem Lignin mit jeweils einem Ligninanteil von 5,3 wt% nach der Extraktion in THF, Wasser und synthetischem Urin zu finden. Da alle Schäume den selben Ligninanteil enthalten, wird hier für einen einfacheren Vergleich nur der absolute Massenverlust dargestellt.

Tabelle 7-1: Massenverluste nach Extraktion in THF, Wasser und synthetischem Urin von PU Schäumen mit je 5,3 wt% Isocyanat-modifiziertem (KL-MDI, KL-TDI, KL-HDI), aminiertem (KL-DETA, KL-PDA, KL-NH<sub>3</sub>) und hydroxymethyliertem (KL-CH<sub>2</sub>OH) Lignin.

Probe	Extraktion in		
	THF	Wasser	synthetischem Urin
	Massenverlust/ wt%		
KL-MDI	2,46	0,58	0,99
KL-TDI	2,12	0,42	0,98
KL-HDI	3,99	0,13	1,70
KL-DETA	5,48	2,71	1,91
KL-PDA	4,55	5,12	2,79
KL-NH <sub>3</sub>	3,81	4,82	4,48
KL-CH <sub>2</sub> OH	0,01	0,22	0,15

Werden die Ergebnisse der Massenverluste von den Isocyanat-modifizierten Ligninschäumen betrachtet ist zu sehen, dass in THF die geringsten Verluste mit KL-MDI mit 2,46 wt% und KL-TDI mit 2,12 wt% erreicht werden. Mit dem Lignin KL-HDI werden Verluste von 3,99 wt% gemessen. Diese Ergebnisse passen mit den Erwartungen und den vorherigen Ergebnissen überein. Durch die höhere Reaktivität von MDI und TDI wird mehr Lignin in den Schaum kovalent eingebaut und damit kann auch weniger wieder herausgelöst werden. KL-HDI hingegen hat durch das Einbringen eines aliphatischen Isocyanats eine geringere Reaktivität und wird in einer geringeren Menge kovalent eingebaut. Bei den Ergebnissen der Extraktionen der Schäume in Wasser und synthetischem Urin ist zu sehen, dass ein geringer Massenverlust auftritt. Der Grund hierfür ist, dass die Lignine nicht in Wasser löslich sind und damit auch nicht in synthetischem Urin.

Beim Vergleich der Ergebnisse nach der Extraktion der Schäume mit aminiertem Lignin ist zu sehen, dass sowohl bei der Extraktion mit THF, mit Wasser und auch mit synthetischem Urin große Mengen des Lignins herausgelöst werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass das Lignin hauptsächlich als Füllstoff in den Schäumen vorliegt und nicht kovalent in das Polymernetzwerk eingebunden ist. Ein Grund hierfür könnte sein, dass trotz der hohen Reaktivität der Amine die Reaktion der Urethanbindung bei der Polyaddition bevorzugt wird, da das Lignin durch seine Struktur sterisch gehindert ist. Ein weiterer Grund kann sein, dass das aminierte Lignin nicht sehr gut in der Polyolkomponente und auch nicht in der Isocyanatkomponente löslich ist, dies wird durch die inhomogene Verteilung des Lignins im Schaum deutlich. Somit liegt das Lignin hauptsächlich als Agglomerate im Schaum vor und wird nicht kovalent gebunden.

Bei dem Schaum mit hydroxymethyliertem Lignin ist zu sehen, dass sowohl nach der Extraktion in THF, als auch in Wasser und synthetischem Urin kein Massenverlust gemessen werden kann. Der Grund hierfür wird sein, dass durch die starke Vernetzungsreaktion während der Hydroxymethylierung keine Löslichkeit mehr in den verwendeten Lösemitteln gegeben ist. Aus diesem Grund kann das Lignin nicht aus den Schäumen herausgelöst werden. Somit kann aufgrund der Ergebnisse keine Aussage darüber getroffen werden in welchem Maße das Lignin kovalent eingebaut ist und wie sehr es an der Reaktion teilgenommen hat.

## 7.2. Morphologie

Um die Morphologie der Schäume zu untersuchen wurden von ihnen Rasterelektronenmikroskopie Aufnahmen aufgenommen. Hierfür wurden die Schäume so präpariert, dass der Querschnitt betrachtet werden konnte. Auf diese Weise kann die Porenstruktur wie z.B. Geometrie der Schäume untersucht werden. In Abbildung 7-6 ist eine REM-Aufnahme des reinen Schaums ohne Lignin zu sehen. Es wird deutlich, dass hier ein offenporiger Schaum vorliegt und die Porengröße sehr regelmäßig verteilt ist. Die mittlere Porengröße liegt bei  $320 \pm 82 \mu\text{m}$ . Die Poren sind sehr symmetrisch und besitzen eine runde Form, außerdem ist die Verteilung der Porengröße sehr homogen.

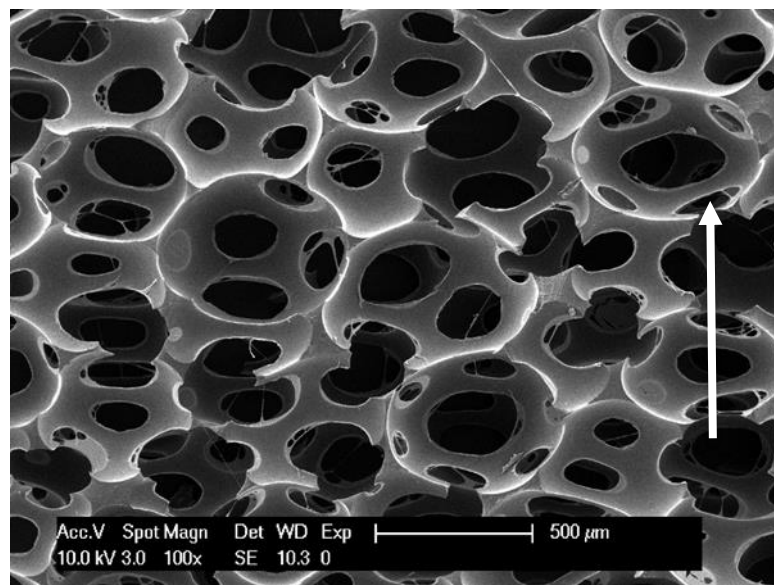


Abbildung 7-6: REM Aufnahme eines PU-Schaum ohne Lignin mit eingezeichneter Wachstumsrichtung.

Wird Lignin mit in die Schäume gegeben, ändert sich das Aussehen der Schäume deutlich. In Abbildung 7-7 sind REM-Aufnahmen von Schäumen mit unmodifiziertem Lignin bei steigendem Ligninanteil gezeigt.



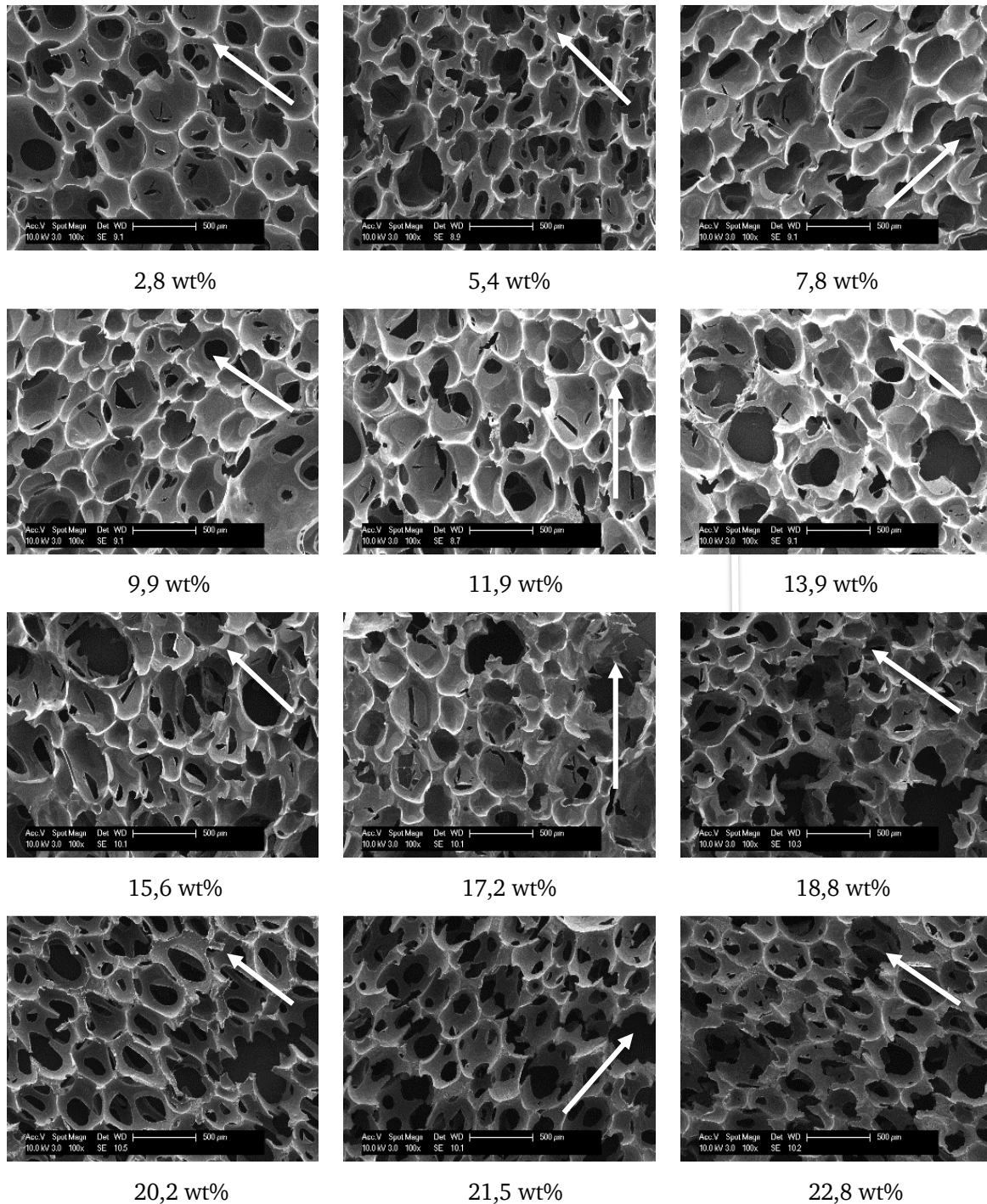


Abbildung 7-7: REM Bilder von PU-Schäumen mit steigendem Ligningehalt mit eingezeichneter Wachstumsrichtung.

Anhand der Aufnahmen ist zu sehen, dass durch die Anwesenheit von Lignin die Schaumstruktur wesentlich inhomogener ist, es sind kleine, aber auch einige sehr große Poren zu beobachten. Es wird außerdem deutlich, dass mit steigendem Ligningehalt diese Inhomogenität zunimmt. Der Schaum mit einem Ligningehalt von 2,8 wt% ist in seiner Struktur vergleichbar mit der Struktur des reinen Schaums. Wird jedoch mehr Lignin hinzugegeben, wird diese Struktur immer unregelmäßiger. Es sind außerdem auch immer wieder Bereiche zu beobachten, bei denen die Porenstruktur nicht vollständig ausgebildet wurde. Dies deutet

darauf hin, dass Lignin die Reaktion behindert und dadurch der Schaum nicht vollständig ausgebildet werden kann. Durch mehr Lignin in der Formulierung steigt die Viskosität an, wodurch die Vernetzung langsamer stattfindet. Dadurch brechen die Zellwände des Schaums vor der Vernetzung, und die Strukturen der Schaumstoffe kollabieren makroskopisch, bevor die endgültige Porenstruktur gebildet werden. Werden die Porengrößen der einzelnen Schäume betrachtet (siehe Abbildung 7-8), fällt auf, dass diese weitestgehend konstant sind. Die mittlere Porengröße liegt bei allen Schäumen zwischen  $300\ \mu\text{m}$  und  $400\ \mu\text{m}$ . Der Trend, dass mit zunehmendem Ligninanteil die Inhomogenität zunimmt, ist in geringem Maße zu erkennen. Der Grund hierfür ist, dass durch das Lignin die Porengrößen sehr heterogen verteilt sind und dadurch ein sehr großer Fehler entsteht wodurch der Trend nur sehr leicht erkennbar ist. Es ist außerdem zu beachten, dass die Wachstumsrichtung der Schäume deutlich zu erkennen sind und dadurch die Struktur der Poren oval ist.

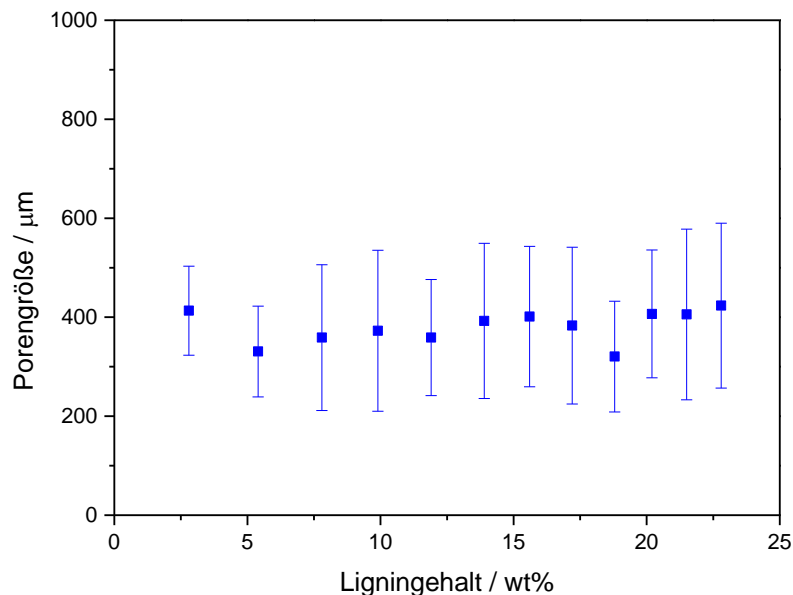


Abbildung 7-8: Porengrößen von PU-Schäumen mit steigendem Ligningehalt.

Auch von den Isocyanat- modifizierten Schäumen wurden REM-Aufnahmen aufgenommen um die Morphologie zu betrachten. In Abbildung 7-9 sind die REM Aufnahmen der hergestellten Schäume zu finden und in Abbildung 7-10 sind die Porengrößen dargestellt.

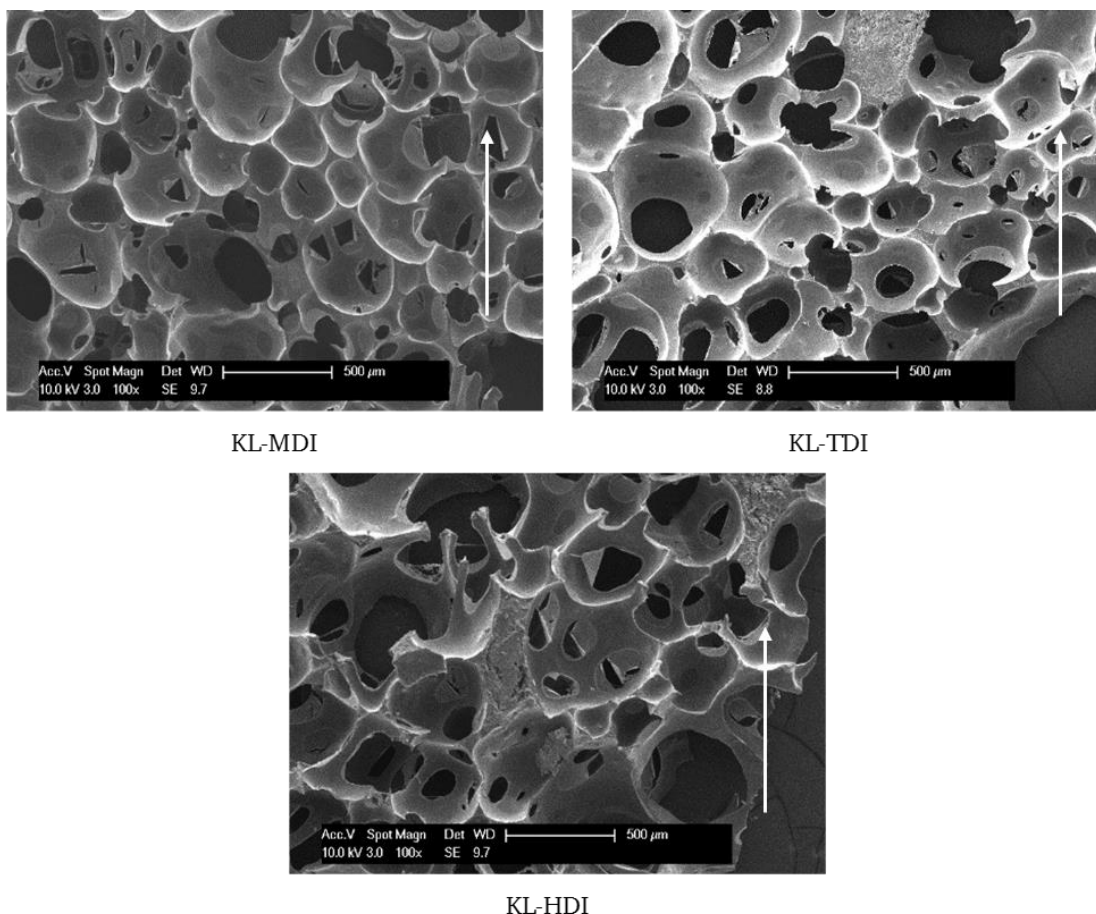


Abbildung 7-9: REM-Aufnahmen von PU-Schäumen mit Isocyanat-funktionalisiertem Lignin mit einem Gewichtsanteil von 5,7 wt%, oben links: KL-MDI, oben rechts: KL-TDI, unten: KL-HDI. Abbildung adaptiert von M.Zieglowski *et al.* in *Frontiers*, 2019, 7(562) unter CC BY 4.0 verwendet.

Die Lignin- und Porenverteilung im Schaum aus KL-MDI ist sehr homogen und die Porengeometrie ist mit der des reinen Schaums vergleichbar. Bei den Schäumen mit KL-TDI und KL-HDI hingegen nimmt die Homogenität ab, hier ist die Porenverteilung deutlich größer. Aufgrund der geringen Reaktivität von KL-TDI und KL-HDI in den Schäumen werden durch Phasenseparation große Lignindomänen, welche bis zu mehreren hundert Mikrometern Durchmesser groß sind, gebildet. Diese haben nicht an der Vernetzungsreaktion teilgenommen und haben somit die Porenstruktur negativ beeinflusst. Das Kollabieren des PU-Schaums beim Entstehungsprozess führt zu einer deutlichen Verzerrung der Zellgeometrie, insbesondere bei dem KL-HDI-basierten Schaum wird dies deutlich. Die Porengröße des Schaumstoffes ist im Vergleich zum Schaum aus KL-MDI größer und die Verteilung der Zellgröße ist deutlich inhomogener. Der Schaum mit KL-MDI liefert Zellgrößen von  $283 \pm 85 \mu\text{m}$  Durchmesser, während Schäume aus KL-TDI Zellgrößen von  $394 \pm 212 \mu\text{m}$  und KL-HDI  $433 \pm 134 \mu\text{m}$  aufweisen. Hier ist jedoch zu beachten, dass die verzerrten Zellstrukturen von KL-TDI und KL-HDI die Genauigkeit der Zellgrößenbestimmung einschränken, da davon ausgegangen wird,

dass die Zellen sphärisch sind. Qualitativ sind die Zellgrößen der letztgenannten Schäume größer und die Größenverteilung ist größer. Es ist aber hier zu beachten, dass durch die großen Fehler bei den Porengrößen lediglich ein leichter Trend in der Größenverteilung zu beobachten ist.

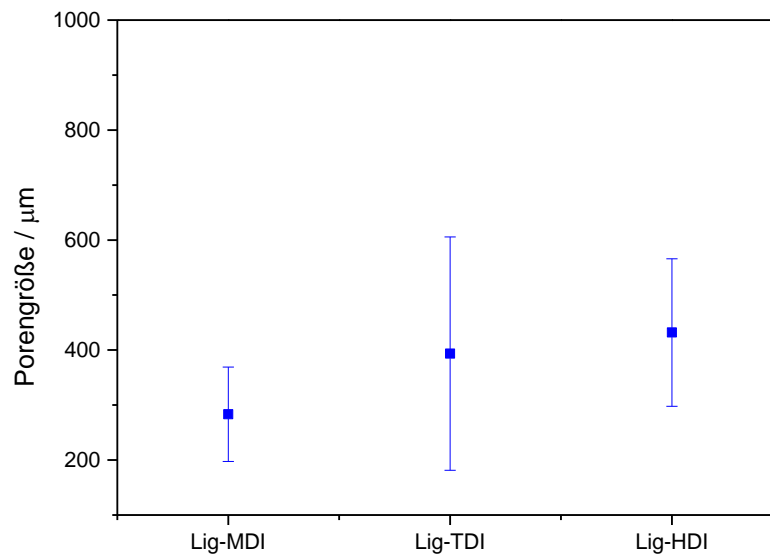


Abbildung 7-10: Porengrößen von PU-Schäumen mit Isocyanat- funktionalisiertem Lignin mit einem Gewichtsanteil von 5,7 wt%.

Auch die Schäume, bei denen aminiertes Lignin eingearbeitet wurde, wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht. In Abbildung 7-11 sind die entstandenen REM-Bilder zu sehen und in Abbildung 7-12 werden die gemessenen Porengrößen graphisch dargestellt.

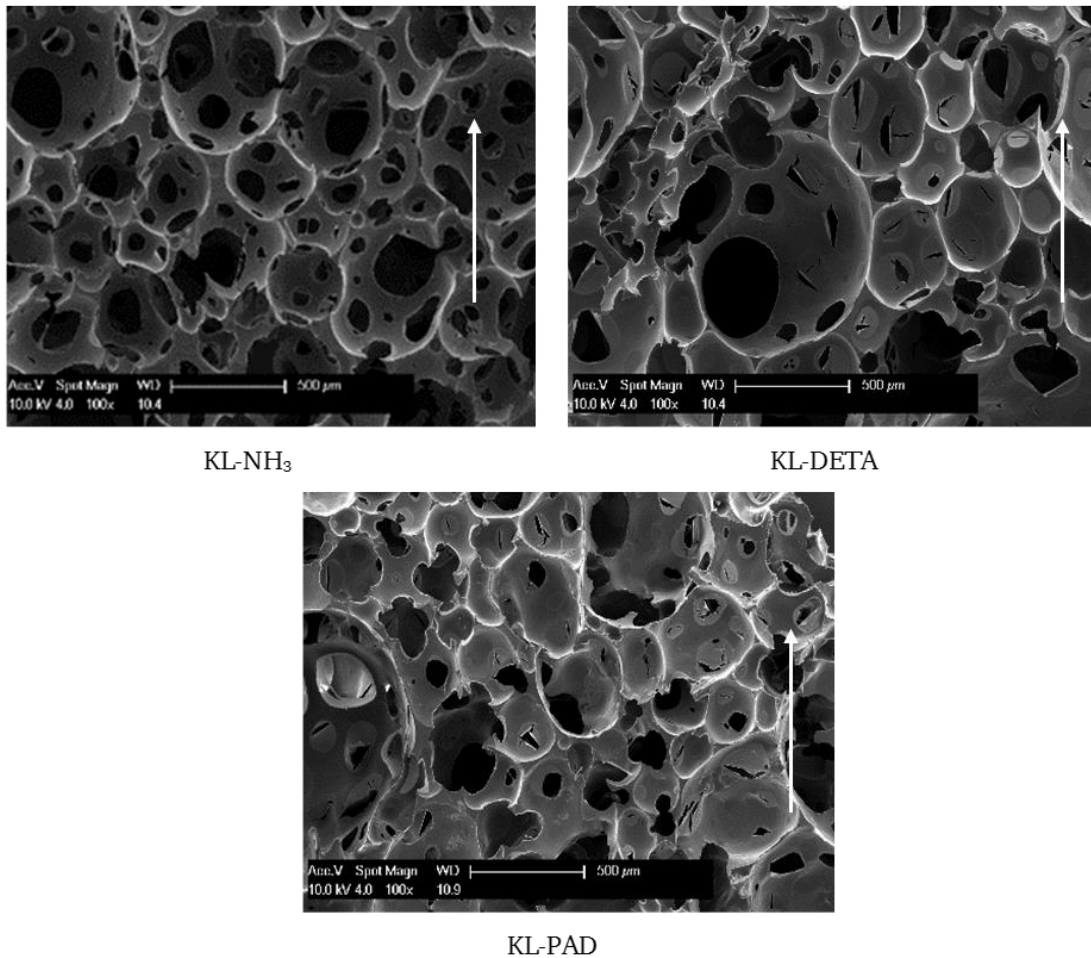


Abbildung 7-11: REM-Aufnahmen von PU-Schäumen mit aminiernem Lignin mit einem Gewichtsanteil von 5,4 wt%, von oben links: KL-NH<sub>3</sub>, oben rechts: KL-DETA, unten: KL-PDA.

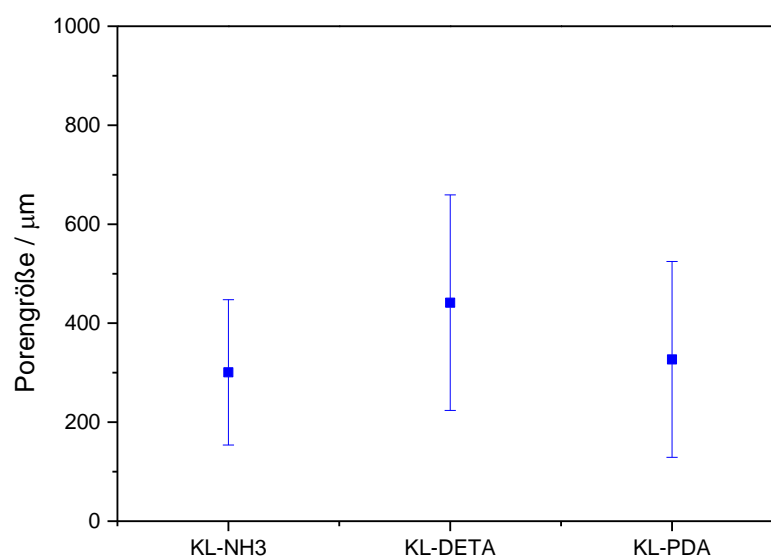


Abbildung 7-12: Porengrößen von PU-Schäumen mit aminiernem Lignin mit einem Gewichtsanteil von 5,4 wt%.



---

Beim Betrachten der REM-Aufnahmen ist zu sehen, dass der Schaum aus KL-NH<sub>3</sub> eine sehr homogene Porenverteilung aufweist und die Porenverteilung sehr regelmäßig ist. Die Porengeometrie ist mit dem reinen Schaum vergleichbar. Bei den Schäumen mit KL-DETA und KL-PDA hingegen sind die Poren sehr ungleichmäßig. Auch hier ist zu sehen, dass offensichtlich teile des Lignins nicht mit dem Polyol bzw. Polyisocyanat reagiert haben. Diese Beeinträchtigung des Schaumprozesses führt zu Zusammenbrüchen und Verzerrungen der Zellgeometrie. Auch bei den Porengrößen fällt auf, dass die mittlere Porengröße zwar mit dem Schaum mit KL-NH<sub>3</sub> vergleichbar ist, jedoch die Fehlertoleranz wesentlich größer ist. Beim Schaum mit KL-NH<sub>3</sub> wird eine Porengröße von  $300 \pm 146 \mu\text{m}$  bestimmt. Bei den Schäumen hingegen mit KL-DETA wird eine etwas höhere Porengröße von  $441 \pm 217 \mu\text{m}$  bestimmt und bei dem Schaum mit KL-PDA eine Größe von  $326 \pm 197 \mu\text{m}$ . Beim Vergleich der Ergebnisse mit den Dichten fällt auf, dass Schaum mit KL-NH<sub>3</sub> die höchste Dichte, die homogenste Porenverteilung und auch die kleinste Porengröße besitzt. Der Schaum mit KL-DETA hingegen besitzt die größte Dichte und auch die größte Porenverteilung. Diese Ergebnisse zeigen, dass durch diese Lignine die Schaumreaktion massiv beeinflusst wird und damit der Schaum nicht vollständig ausgebildet werden kann.

Der Schaum mit hydroxymethyliertem Lignin wurde ebenfalls auf seine Morphologie untersucht. Wie in der REM-Aufnahme in Abbildung 7-13 zu sehen ist, ist auch hier die Homogenität der Poren im Vergleich zu dem Schaum ohne Lignin deutlich geringer. Jedoch ist die Porenverteilung und Homogenität vergleichbar mit dem Schaum mit unmodifiziertem Lignin. Auch beim Vergleich der Porengrößen sind hier keine signifikanten Änderungen zu beobachten. Bei dem Schaum mit unmodifiziertem Lignin wurde eine Porengröße von  $330 \pm 91 \mu\text{m}$  gemessen, bei dem Schaum mit hydroxymethyliertem Lignin hingegen eine Porengröße von  $330 \pm 71 \mu\text{m}$ . Trotz der erhöhten Menge an Hydroxygruppen wird keine Änderung in der Morphologie des Schaums festgestellt. Ein Grund hierfür könnte sein, dass trotz der erhöhten Anzahl an Hydroxygruppen der Einbau in den Schaum nicht begünstigt wird, da durch die Kondensation des Lignins die Löslichkeit reduziert ist und dies sich im inhomogenen Einbau widerspiegelt.

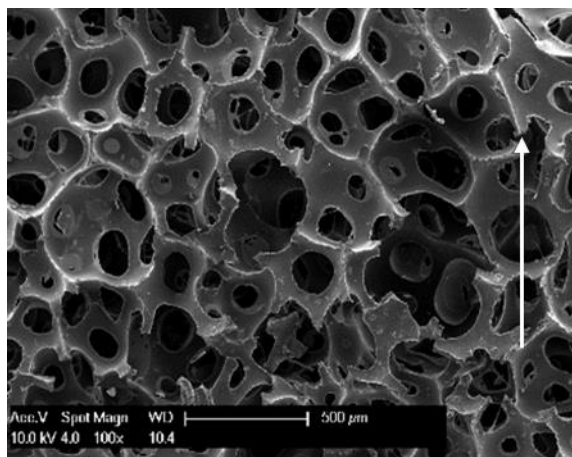


Abbildung 7-13: REM-Aufnahme von PU-Schaum mit hydroxymethyliertem Lignin mit einem Gewichtsanteil von 5,4 wt%.

### 7.3. Mechanische Eigenschaften

Um die Schäume auf ihre mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, werden hier Druckversuche durchgeführt. Eine detaillierte Erklärung zu dem Versuchsaufbau ist in Kapitel 4.3 zu finden. Zunächst wurde geschaut wie sich die Kompressionseigenschaften mit steigendem Anteil unmodifizierten Lignins verhalten. In Abbildung 7-14 sind die Ergebnisse der Druckversuche mit steigendem Ligninanteil graphisch dargestellt.

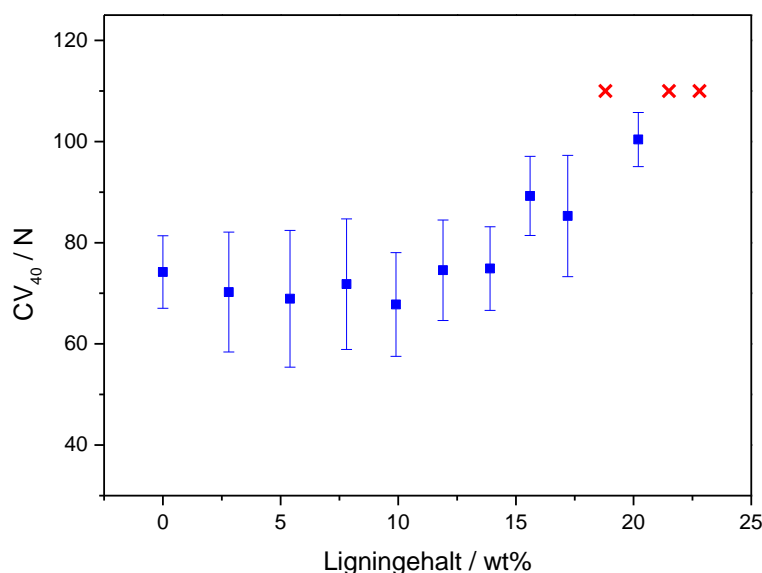


Abbildung 7-14: CV<sub>40</sub>-Werte für PU-Schäume mit steigendem Ligningehalt.

Anhand der Ergebnisse ist zu beobachten, dass mit steigendem Ligninanteil sich der CV<sub>40</sub> Wert verändert. Dieser beschreibt, dass sich die Härte des Schaums mit steigendem Ligningehalt deutlich verändert. Bis zu einem Ligninanteil von 13,5 wt% besitzen die Schäume trotz des steigenden Ligninanteils ähnliche CV<sub>40</sub>-Werte von etwa 70 N. Ab einem Ligninanteil von

15,15 wt% steigt der Wert an. Die Messungen der Schäume mit 18,10 wt%, 20,67 wt% und 21,83 wt% wurden abgebrochen, da die zur 70 %igen Verformung benötigte Kraft die Maximalkraft der Messmethode überstieg.

Da Lignin im Baum die Funktion der Druckstabilisierung erfüllt, wurde mit einer Erhöhung der Druckspannungs-Verformungseigenschaften auch bei geringem Ligningehalt gegenüber dem PU-Schaum ohne Lignin gerechnet. Die gleichbleibenden Werte bis zu einem Ligninanteil von 13,5 wt% lassen auf einen geringen kovalenten Einbau des Lignins in den Schaum schließen, wodurch das Lignin nicht zu der Stabilität der Porenwände beitragen kann und hauptsächlich als Füllstoff im Schaum vorliegt. Steigt der Ligningehalt weiter, kommt es durch die Menge an Lignin zu einer Erhöhung des  $CV_{40}$ -Wertes.

Beim Vergleich der Hysteresen des ersten Verformungszyklus der Schäume ohne Lignin, mit 9,9 wt% Lignin und mit 20,2 wt% Lignin in Abbildung 7-15, kann ebenfalls beobachtet werden, dass die Kurven ohne Lignin und mit 9,9 wt% Lignin nur eine geringe Abweichung voneinander aufweisen. Der Schaum mit einem Ligninanteil von 20,2 wt% weist dagegen deutliche Unterschiede auf. Um eine Verformung von 70 % zu erlangen muss mehr als doppelt so viel Eindrückkraft aufgewendet werden als für die beiden anderen Schäume. Beim Entspannen des Schaums sinkt die Kraft, die der Schaum auf die Messdose ausübt sehr schnell. Bei einer Verformung von 30 % übt der Schaum noch eine geringe Kraft von 3 N auf die Kraftdose aus. Nach der Verformung um 70 % entspannt sich der Schaum somit nicht mehr auf seine ursprüngliche Höhe. Dies deutet auf einen Verlust der Elastizität hin. Es wird vermutet, dass der Schaum durch die große Menge an Lignin spröder wird und durch das Zusammenpressen Porenwände brechen, was konsistent mit dem Anstieg des  $CV_{40}$ - Werts ist.

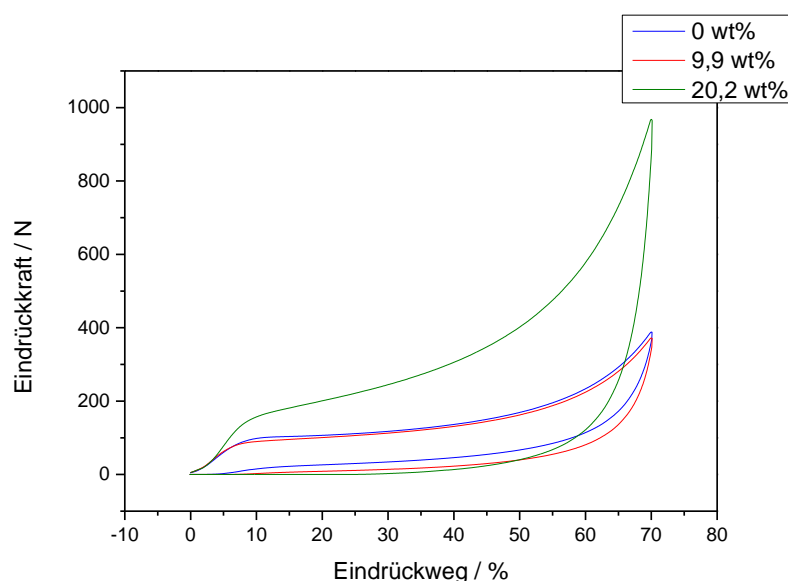


Abbildung 7-15: Hysteresen des ersten Zyklus der  $CV_{40}$ -Messungen der Schäume mit 0 wt%, 9,9 wt% und 20,2 wt% Lignin.



Für eine Betrachtung der mechanischen Eigenschaften wurde für die Schäume mit Isocyanat-modifiziertem Lignin zusätzlich der Elastizitätsmodul bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7-16 grafisch dargestellt.

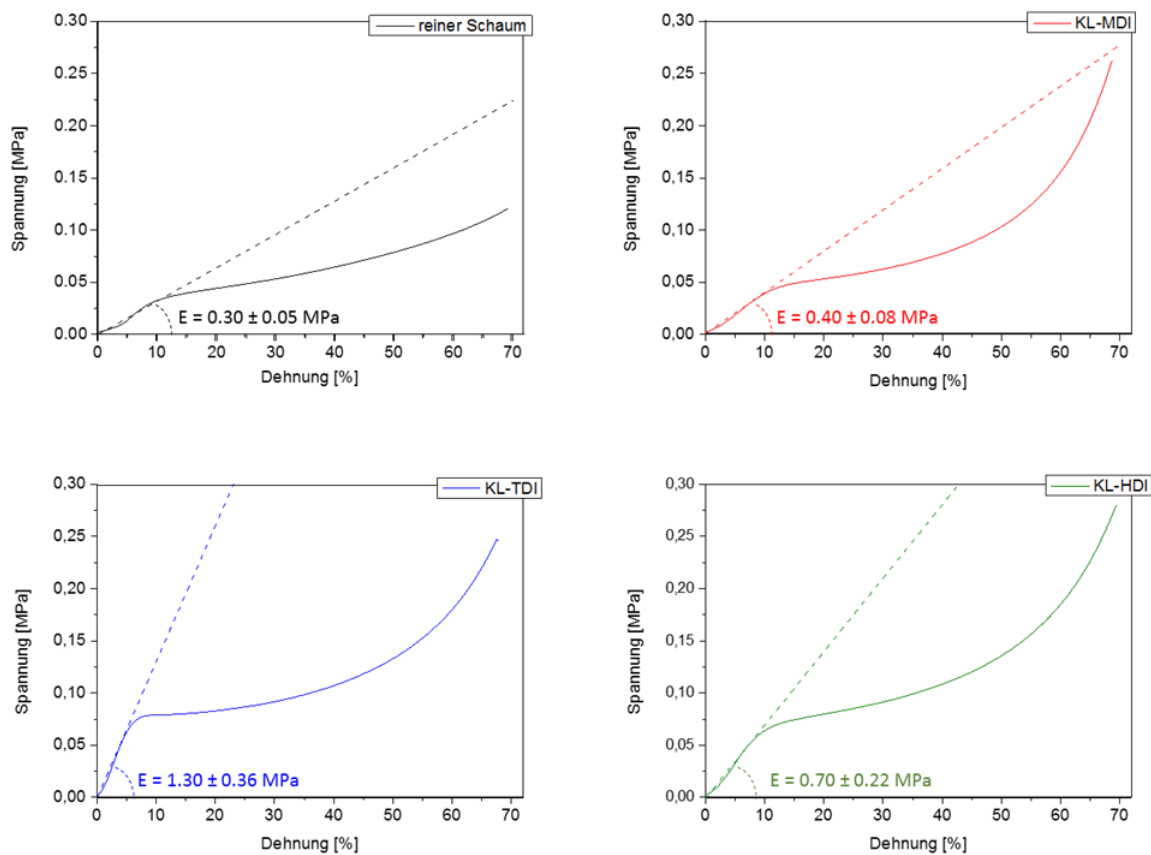


Abbildung 7-16: Erste Kompressionskurven von Schaumstoffen auf Basis von Isocyanat-modifiziertem Lignin sowie die reine Schaumstoffrezeptur: oben links: Reiner Schaum, oben rechts: Schaum auf KL-MDI-Basis, unten links: Schaum auf KL-TDI-Basis, unten rechts: Schaum auf KL-HDI-Basis. Der Elastizitätsmodul des tatsächlichen elastischen Bereichs wird als gestrichelte Linien dargestellt. Abbildung adaptiert von M.Zieglowski *et al.* in Frontiers, 2019, 7(562) unter CC BY 4.0 verwendet.

Während der ersten Verformungskurve, bei der zunächst 5 % bis 10 % der Kompression (Abnahme des Schaumvolumens) stattfindet, kommt es in der Regel zur Durchbiegung von Zellstreben, dies ist der eigentliche elastische Bereich. In diesem Zustand bietet jeder Schaum auf Isocyanat-modifiziertem Ligninbasis einen höheren Elastizitätsmodul als der reine Schaum ( $E_{\text{neat}} = 0,30 \text{ MPa}$ ). Diese Ergebnisse wurden durch Ergebnisse von Chauhan *et al.* mit ähnlichen PU-Schäumen auf Ligninbasis erwartet.<sup>[35]</sup> Der Elastizitätsmodul des KL-MDI-basierten Materials ist am flexibelsten und bietet einen Modul von 0,40 MPa. Die Schäume mit inhomogener Ligninverteilung (Schäume aus KL-TDI und KL-HDI) sind erwartungsgemäß deutlich weniger flexibel ( $E_{\text{KL-TDI}} = 1,30$  und  $E_{\text{KL-HDI}} = 0,70 \text{ MPa}$ ). Dies wird durch die koagulierten Lignindomänen verursacht, die einen Verstärkungseffekt bewirken können. Die Tatsache, dass

die Flexibilität des KL-TDI-basierten Schaums geringer ist als die des KL-HDI-basierten Schaums, lässt sich durch die stark gebrochene Zellgeometrie des letzteren Materials erklären. Sobald die Schäume komprimiert wurden, werden die Auswirkungen der Zellgeometrie und die Verstärkung des Materials durch die Lignindomänen ausgelöscht. Vergleicht man nun jedoch den  $CV_{40}$ -Wert, so korrelieren die Ergebnisse eindeutig mit den Volumengewichten. Für die Komprimierung des reinen Schaums mit dem geringsten Volumengewicht, wird es die geringste Kraft benötigt ( $CV_{40, \text{reiner Schaum}} = 70,32 \text{ N}$ ). Der Ligninschaumstoff mit dem geringsten Gewichtsvolumen, der KL-MDI Schaum, besitzt den niedrigsten  $CV_{40}$ -Wert mit  $CV_{40, \text{KL-MDI}} = 103,78 \text{ N}$ . Der auf KL-HDI basierende Schaumstoff benötigt die meiste Kraft um auf 40 % komprimiert zu werden ( $CV_{40, \text{KL-HDI}} = 141,85 \text{ N}$ ). Der Wert des KL-TDI-basierten Schaums liegt mit  $CV_{40, \text{KL-TDI}} = 132,45 \text{ N}$  dazwischen.

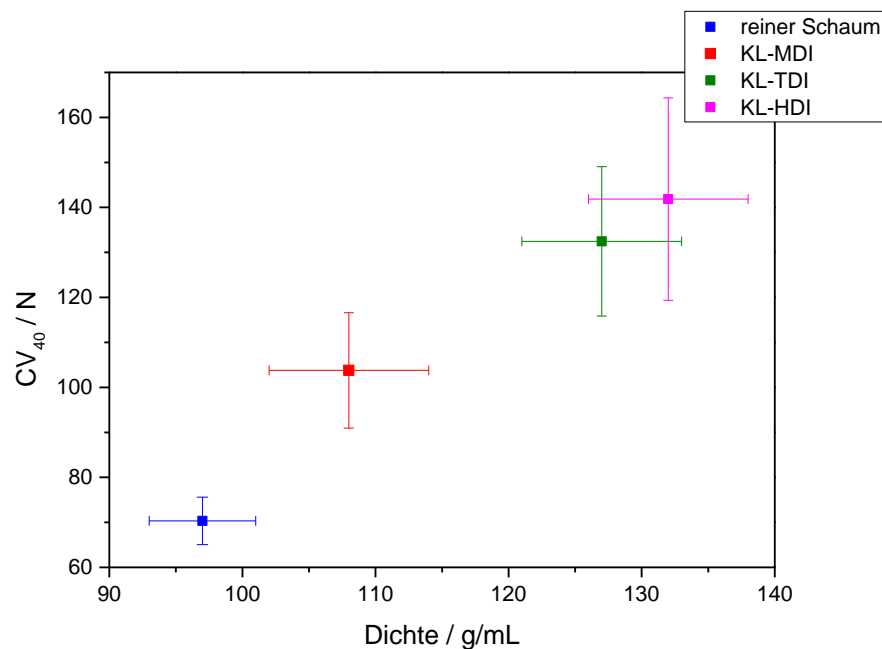


Abbildung 7-17:  $CV_{40}$ -Werte der verschiedenen Isocyanat-modifizierten Schäume im Vergleich zur Dichte. Abbildung adaptiert von M.Zieglowski *et al.* in Frontiers, 2019, 7(562) unter CC BY 4.0 verwendet.

Die Ergebnisse der mechanischen Messungen der Schäume mit Isocyanat-modifiziertem Lignin, sowie die Ergebnisse der Schäume mit aminiertem und hydroxymethyliertem Lignin sind als Übersicht in der folgenden Tabelle 7-2 aufgelistet.

Tabelle 7-2: Übersicht über CV<sub>40</sub>-Werte von PU-Schäumen mit verschiedenen modifizierten Ligninen.

Probe	CV <sub>40</sub> / N
<b>Reiner Schaum</b>	70,32±5,27
<b>KL-MDI</b>	103,78±12,82
<b>KL-TDI</b>	132,45±16,61
<b>KL-HDI</b>	141,85±22,49
<b>KL-NH<sub>3</sub></b>	58,52±6,04
<b>KL-DETA</b>	31,89±4,20
<b>KL-PDA</b>	47,79±0,90
<b>KL-CH<sub>3</sub>OH</b>	52,41±3,13

Um den PU-Schaum ohne Lignin zu komprimieren, ist die geringste Kraft erforderlich (CV<sub>40, reiner Schaum</sub> = 70,32±5,27 N). Werden die CV<sub>40</sub>-Werte der Isocyanat-modifizierten Lignine erneut miteinander verglichen ist zu sehen, dass für den Schaum mit KL-MDI mit einem CV<sub>40</sub>-Wert von 103,78±12,82 N die geringste Kraft benötigt wird, für den Schaum mit KL-TDI hingegen wird eine Kraft von 132,45±16,61 N benötigt und für den Schaum mit KL-HDI eine Kraft von 141,85±22,49 N. Die Ergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen der Dichtebestimmung. Der KL-MDI Schaum weist das geringste Volumengewicht auf und hat den geringsten CV<sub>40</sub> Wert. Bei den Messungen ist zu beachten, dass in den letzten Phasen der Verformung eine Verdichtung stattfindet. An diesem Punkt steigt die Spannung stark an und die Zellwände werden schließlich zerdrückt<sup>[112]</sup>, was zu einer irreversiblen Verformung des Materials führt. Hierbei wurden 4,3 % des Schaums aus KL-MDI irreversibel verformt, bei KL-TDI sind es 5,0 % und beim KL-HDI-basierten Schaum 6,9 %.

Bei den Schäumen mit den aminierten Ligninen hingegen werden sehr geringe CV<sub>40</sub>-Werte gemessen. Den größten Wert besitzt der Schaum mit KL-NH<sub>3</sub>, bei diesem wurde auch die höchste Dichte gemessen. Der Schaum mit KL-DETA hingegen besitzt den geringsten CV<sub>40</sub>-Wert mit 31,89±4,20 N und auch die geringste Dichte. Damit wird deutlich, dass auch hier die Werte der Druckmessungen mit den Werten der Dichte korrelieren. Jedoch wird erwartet, dass die Werte der CV<sub>40</sub>-Messungen wesentlich höher liegen. Denn durch die dreidimensionale Struktur des Lignins sollte die Vernetzung innerhalb des Schaums vergrößert werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Schäume verformbarer sind. Der Grund hierfür ist, dass wie auch schon bei den Extraktionsversuchen gezeigt wurde, dass die aminierten Lignine nicht oder nur in sehr geringen Mengen kovalent eingebaut wurden und eher als Füllstoff vorliegen.

Wird der Schaum mit hydroxymethyliertem Lignin verwendet und die Stauchhärte gemessen, fällt auf, dass der CV<sub>40</sub>-Wert mit 52,41±3,13 N etwas unterhalb des CV<sub>40</sub>-Werts von dem

Schaum mit gleichem Ligningehalt unmodifizierten Lignins mit  $68,91 \pm 13,51$  N liegt. Der Grund für diesen Unterschied ist, dass durch die Modifikation eine größere Vernetzungsdichte entstanden ist und dadurch die Löslichkeit geringer sowie ein inhomogener, unvollständiger Einbau resultiert.

#### 7.4. Thermische Eigenschaften

Für die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der verschiedenen Schäume wurden TGA und DSC Messungen durchgeführt. Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse der TGA betrachtet und anschließend die Ergebnisse der DSC Messungen.

Die Messungen der TGA wurden von 25 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In der Abbildung 7-18 sind die Messkurven der PU-Schäume mit steigendem Ligninanteil, welches nicht modifiziert wurde, grafisch abgebildet. In Tabelle 7-3 sind zusätzlich die Massenverluste und die Temperaturen der maximalen Zersetzung aufgeführt.

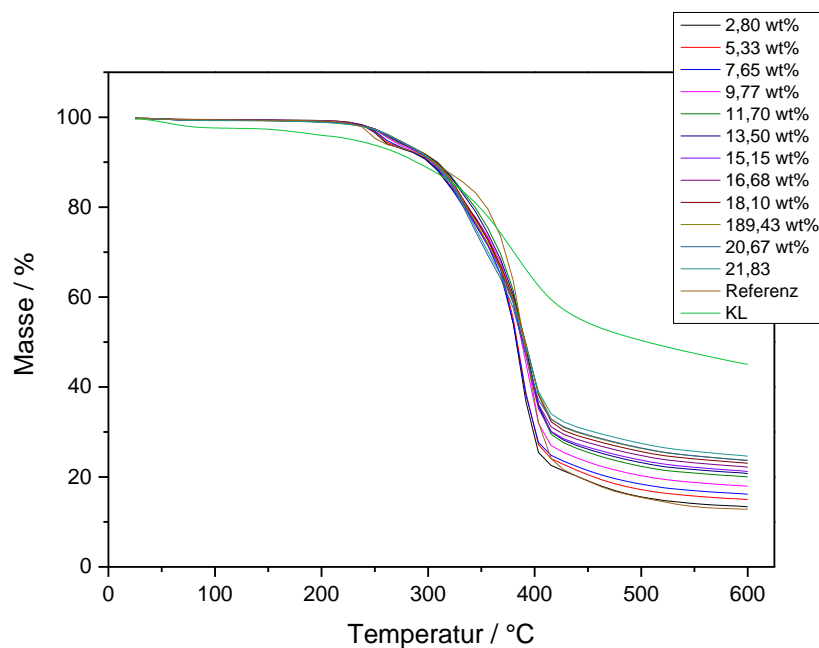


Abbildung 7-18: Thermogravimetrische Messungen von PU- Schäumen mit zunehmendem, unmodifiziertem Lignin unter Stickstoffatmosphäre.

Anhand der Ergebnisse ist zu sehen, dass mit steigendem Ligninanteil die relative Menge der Zersetzung abnimmt. Umso mehr Lignin in den Schäumen enthalten ist, desto weniger vom Schaum wird zersetzt und es bleibt eine größere Masse zurück. Besonders deutlich ist dieser Trend in der folgenden Tabelle an den Massenverlusten zu sehen.

Tabelle 7-3: Massenverlust und Zersetzungstemperaturen gemessen durch TGA von PU-Schäumen mit zunehmendem, unmodifiziertem Lignin unter Stickstoffatmosphäre.

<b>Ligninanteil/ wt%</b>	<b>Massenverlust/ %</b>	<b>Zersetzungstemperatur/ °C</b>
<b>0,00</b>	86,73	387,58
<b>2,80</b>	86,29	392,73
<b>5,33</b>	84,36	388,31
<b>7,65</b>	83,03	389,11
<b>9,77</b>	81,44	393,74
<b>11,70</b>	79,18	394,33
<b>13,50</b>	78,41	395,10
<b>15,15</b>	78,15	392,66
<b>16,68</b>	77,28	393,34
<b>18,10</b>	76,29	396,46
<b>19,43</b>	75,44	395,70
<b>20,67</b>	75,90	393,00
<b>21,83</b>	74,81	394,25

Es ist zu sehen, dass mit steigendem Ligninanteil der Masseverlust abnimmt, es wird also weniger Schaum zersetzt. Der Grund hierfür ist, dass durch das Lignin die thermische Stabilität zunimmt. Lignin ist durch seine Struktur und die aromatischen Einheiten deutlich stabiler als der PU-Schaum selbst. Dies wird auch deutlich an der Messkurve des reinen Lignins in Abbildung 7-18, hier ist bei den selben Temperaturen der Massenverlust deutlich geringer. Dieser Effekt wirkt sich dann auf die Ergebnisse der PU-Schäume mit steigenden Lignin aus. Werden die Zersetzungstemperaturen betrachtet, ist zu sehen, dass die Temperatur bei der die maximale Zersetzung stattfindet vom Ligninanteil im PU-Schaum unabhängig ist, die Temperaturen liegen alle in einem Bereich von 388 °C bis 396 °C.

Auch die Schäume mit den modifizierten Ligninen wurden mittels TGA Messungen untersucht und die Ergebnisse sind in Tabelle 6-4 zu finden.

Tabelle 7-4: Massenverlust und Zersetzungstemperaturen gemessen durch TGA von PU-Schäumen mit verschiedenen modifizierten Ligninen unter Stickstoffatmosphäre.

Probe	Massenverlust/ %	Zersetzungstemperatur/ °C
<b>Reiner Schaum</b>	86,73	387,58
<b>KL-MDI</b>	85,61	387,99
<b>KL-TDI</b>	85,23	387,58
<b>KL-HDI</b>	86,29	384,58
<b>KL-DETA</b>	85,95	386,96
<b>KL-PDA</b>	86,47	388,19
<b>KL-NH<sub>3</sub></b>	86,88	386,37
<b>KL-CH<sub>3</sub>OH</b>	85,19	391,61

Anhand der Ergebnisse ist zu sehen, dass die Modifikationen keinen Einfluss auf die Zersetzung haben. Egal ob das Lignin zuvor mit einer Isocyanatgruppe modifiziert, aminiert oder die Anzahl der Hydroxygruppen mittels Hydroxymethylierung erhöht wurde, liegt der Massenverlust zwischen 85,06 % und 86,88 %. Im Vergleich zu dem Schaum ohne Lignin (86,73 %) und dem Schaum mit unmodifiziertem Lignin (84,38 %) ist auch hier kein Einfluss der Modifikationen auf die Zersetzung zu erkennen. Auch bei der Temperatur der maximalen Zersetzung ist nicht zu erkennen, dass die Modifikationen einen Einfluss darauf ausüben. Die Zersetzungstemperaturen liegen bei den Schäumen mit modifizierten Ligninen in einem Bereich von 384 °C bis 391 °C. Somit kann gesagt werden, dass die durchgeführten Modifikationen von Lignin auf den Massenverlust und auch auf die Zersetzungstemperatur keinen signifikanten Einfluss haben.

Die PU-Schäume wurden außerdem mit Hilfe der DSC untersucht (Abbildung 7-19). Die Messung erfolgt von einer Temperatur von 20 °C bis 220 °C unter Stickstoffatmosphäre und einer Heizrate von 10 K/min.

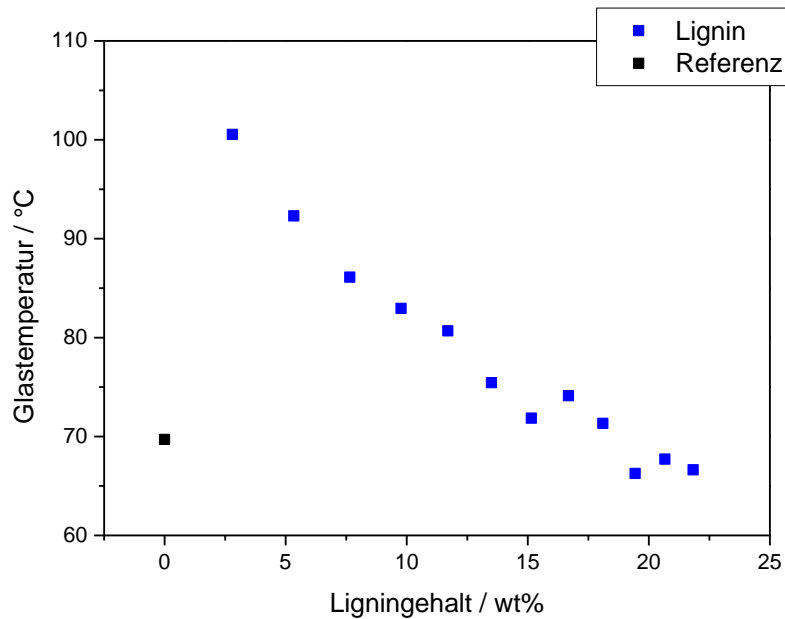


Abbildung 7-19: Glastemperatur gemessen mittels DSC von PU- Schäumen mit zunehmenden Ligninanteil unmodifizierten Lignins.

Mit steigendem Ligninanteil sinkt die Glastemperatur und nähert sich dem Wert des reinen Schaumes an. Durch die starre Struktur des Lignins wird die Glastemperatur der Schäume zunächst erhöht. Die Mobilität der Ketten wird durch die aromatische Struktur reduziert. Steigt der Ligningehalt werden die Ketten immer mobiler und damit sinkt die Glastemperatur wieder ab. Auch die Schäume mit den modifizierten Ligninen wurden mittels der DSC untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-5 zu finden.

Tabelle 7-5: Glastemperaturen von PU-Schäumen mit verschiedenen modifizierten Ligninen.

Probe	T <sub>G,Schaum</sub> / °C	T <sub>G,Lignin</sub> / °C
Reiner Schaum	69	--
KL-MDI	86	72
KL-TDI	105	82
KL-HDI	86	75
KL-NH <sub>3</sub>	59	130
KL-DETA	61	124
KL-PDA	60	130
KL-CH <sub>3</sub> OH	60	142

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Modifikation mit den Isocyanaten die Glastemperaturen etwas ansteigen. Im Vergleich zur Glastemperatur des reinen Schaums mit 69 °C liegen die

---

Temperaturen mit KL-MDI (86 °C), KL-TDI (105 °C) und KL-HDI (86 °C) über dem Wert des Referenzmaterials. Der Grund hierfür ist, dass durch den Einbau des Lignins eine größere Netzdichte entstanden ist und damit die Mobilität abnimmt. Dies hat zur Folge, dass die Glasstemperatur ansteigt. Hingegen ist bei den Schäumen mit aminierte und hydroxymethylierte Lignin keine Änderung der Glasstemperatur zu beobachten. Daraus kann auch hier geschlossen werden, dass keine stärkere Vernetzung entstanden ist und die Vermutung nahe liegt, dass kein kovalenter Einbau der Lignine in die Schaumstruktur stattgefunden hat.

Beim Vergleich der Glasstemperaturen der Schäume mit den modifizierten Ligninen fällt auf, dass die Glasstemperaturen der Isocyanat-modifizierten Lignine deutlich niedrigere liegen im Vergleich zu den aminierte und hydroxymethylierte Ligninen. Somit ist durch die erhöhte Beweglichkeit vermutlich ein einfacherer Einbau möglich. Die Temperaturen weisen auch daraufhin, dass weniger Quervernetzungen stattgefunden haben und somit die Zugänglichkeit der Gruppen höher ist. Die aminierte Lignine und das hydroxymethylierte Lignin können aufgrund der geringeren Beweglichkeit zu keiner Verstärkung der Schäume beitragen.

## **7.5. Vergleich der chemischen und mechanischen Schaumeigenschaften**

In der folgenden Tabelle 7-6 werden alle gemessenen chemischen und mechanischen Eigenschaften miteinander verglichen. Zu vergleichen ist ein Referenzschaum ohne Lignin, ein Schaum mit reinem Lignin und Schäume mit Isocyanat- modifiziertem Lignin, aminierte Lignin und hydroxymethylierte Lignin. Alle Schäume haben einen Ligninanteil von 5,3 wt%.



Tabelle 7-6: Übersicht der Schaumeigenschaften.

Schaum	Reiner Schaum	Lignin	KL-MDI	KL-TDI	KL-HDI	KL-NH <sub>3</sub>	KL-DETA	KL-PDA	KL-CH <sub>2</sub> OH
Extraktion/wt%									
THF	0,39	3,13	2,46	2,12	3,99	3,81	5,48	4,55	0,01
Wasser	0,02	0,01	0,58	0,42	0,13	4,82	2,71	5,12	0,22
syn. Urin	0,53	0,11	0,99	0,98	1,70	4,48	1,91	2,79	0,15
Porengröße / $\mu\text{m}$	320 $\pm$ 82	330 $\pm$ 91	283 $\pm$ 85	394 $\pm$ 212	433 $\pm$ 134	300 $\pm$ 147	441 $\pm$ 217	326 $\pm$ 197	330 $\pm$ 71
CV <sub>40</sub>	70,32 $\pm$	68,92 $\pm$	103,78 $\pm$	132,45 $\pm$	141,85 $\pm$	58,52 $\pm$	31,89 $\pm$	47,79 $\pm$	52,41 $\pm$
/ N	5,27	13,51	12,82	16,61	22,49	6,04	4,20	0,09	3,31
Massenverlust / %	86,73	83,03	85,61	85,23	86,29	86,88	85,95	86,47	85,19
Zersetzungs- temperatur/ °C	387,58	388,31	387,99	387,58	384,58	386,37	386,96	388,19	391,61
Glastemperatur/ °C	69	92	86	105	86	59	61	60	60

---

Anhand der oberen Tabelle 7-6, aber durch Tabelle 6-10 sind deutliche Unterschiede in den Schaumeigenschaften zu erkennen. Durch die Verwendung von Isocyanat-modifizierten Ligninschäumen kann vor allem die Dichte und damit die Härte deutlich erhöht werden im Vergleich zu dem reinen Referenzschaum. Bei den mit Schäumen, bei denen aminiertes Lignin eingebaut wurde, hingegen werden weichere Schäume erzeugt. Sowohl die Dichte als auch die Härte liegen unter den Werten des Referenzschaums ohne Lignin und unter dem Schaum mit unmodifiziertem Lignin. Der Unterschied dieser Ergebnisse zeigt, dass das Lignin unterschiedlich gut in die Schaummatrix eingebaut wird. Bei den NCO-Ligninen wird dieses tatsächlich kovalent eingebaut und kann auch durch Extraktionsversuche kaum wieder herausgelöst werden. Bei aminierten Ligninschäumen hingegen wirkt das Lignin eher als Füllstoff und wird nur zu Teilen kovalent eingebaut. Anhand der Ergebnisse ist jedoch auch zu erkennen, dass die Erhöhung der OH-Zahl des Lignins mit Hilfe der Hydroxymethylierung keinen signifikanten Einfluss auf die Schaumeigenschaften hat. Lediglich die Beständigkeit gegen die Extraktion durch THF konnte verbessert werden. Es wird auch deutlich, dass der Einbau des Lignins, ob modifiziert oder nicht, keinen signifikanten Einfluss auf das thermische Verhalten hat. Sowohl auf den Massenverlust, als auch die Zersetzungstemperatur hat der Einbau des Lignins keine Auswirkungen. Lediglich bei der Glasübergangstemperatur sind Unterschiede bei den gemessenen Temperaturen zu beobachten.

Zusammenfassend ist mit Hilfe der oberen Tabelle und der Tabelle 6-10 zu sehen, dass die unterschiedlich modifizierten Lignine durch den Einbau in den Polyurethanschaum die Eigenschaften dieses deutlich beeinflussen und verändern. Auf diese Weise können Schäume mit unterschiedlichen Dichten und Härten erzeugt werden, aber auch die Beständigkeit gegen verschiedene Lösemittel kann durch die Wahl des Lignins beeinflusst werden. Aber auch die Schäumungszeit kann durch die unterschiedlichen Modifikationen gesteuert werden und damit den unterschiedlichen Voraussetzungen von verschiedenen Anwendungen angepasst werden. Durch die Verwendung dieser Lignine erweitert sich der Einsatzbereich und die Flexibilität der Anwendung deutlich.

---

## 8. Polyurethanbeschichtungen mit Lignin und modifiziertem Lignin

---

### 8.1. Polyurethanbeschichtung mit reinem Lignin

Für die Herstellung der Polyurethanbeschichtungen wird ein 2-Komponentensystem der Firma MC Bauchemie verwendet. Hierbei besteht Komponente A aus einem Polyol und Komponente B basiert wie zuvor auf einem MDI. Diese Formulierung enthält keine weiteren Additive oder Farbstoffe. Die beiden Komponenten werden in einem Verhältnis von 3,12:8 (pNCO:pOH) miteinander vermischt. Das unmodifizierte Lignin wird als Polyolkomponente ersetzend eingesetzt, durch seine Hydroxylgruppen soll es kovalent in die Polyurethanmatrix eingebaut werden. Mit Hilfe der OH-Zahlen der einzelnen Komponenten kann berechnet werden, wie viel Polyol durch Lignin ersetzt werden muss. Die OH- Zahl des Polyols entstammt den Herstellerangaben von MC Bauchemie (Tabelle 8-1).

Tabelle 8-1: Die Hydroxylzahl (OHZ) der beiden Komponenten.

Komponente	OHZ / mgKOH/g
Polyol	4520
Kraft Lignin	342

Auch das Einbringen des Lignins soll untersucht werden. Dabei kann das Lignin zunächst entweder in die Polyolkomponente oder in die Isocyanatkomponente gegeben werden. Hierbei soll untersucht werden, ob sich durch die Mischung der Isocyanatkomponente und des Lignins in einer vorherigen Reaktion ein Präpolymer gebildet hat und dadurch mehr Lignin kovalent in das Material eingebaut werden kann. Bei der Herstellung der Prüfkörper ist auffallend, dass in die Polyolkomponente mehr Lignin eingearbeitet werden kann als in die Isocyanatkomponente (50 wt% gegenüber 20 wt% Lignin). Das Vermischen der Isocyanatkomponente mit Lignin ist ab 25 wt% Lignin nicht mehr möglich, da sich hier das Lignin nicht mehr homogen verteilen lässt, sondern große Agglomerate bildet. Durch die größere eingesetzte Menge des Polyols kann in dieses deutlich mehr Lignin eingearbeitet werden.

#### Mechanische Eigenschaften

Für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften werden zwei Prüfverfahren verwendet, zum einen Zugversuche und zum anderen 3-Punkt-Biegeversuche. Beide Verfahren werden an einer Zwick Roell Prüfmaschine durchgeführt. Die Zugversuche werden in Anlehnung an DIN EN ISO 527-2 1BA durchgeführt und die Biegeversuche an DIN EN ISO 167.<sup>[98]</sup> In Abbildung 8-1 sind die jeweiligen verwendeten Prüfkörpergeometrien zu sehen. Alle Messungen werden unter Normklima durchgeführt (23 °C und 50 % relative Luftfeuchte). Hierfür werden die Prüfkörper nach vollständiger Aushärtung (7 Tage nach der Vorgabe von MC Bauchemie) für

mindestens 24 Stunden unter Normklima gelagert und anschließend gemessen. In Abbildung 8-2 sind beispielhaft zwei Prüfkörper mit und ohne Lignin dargestellt.

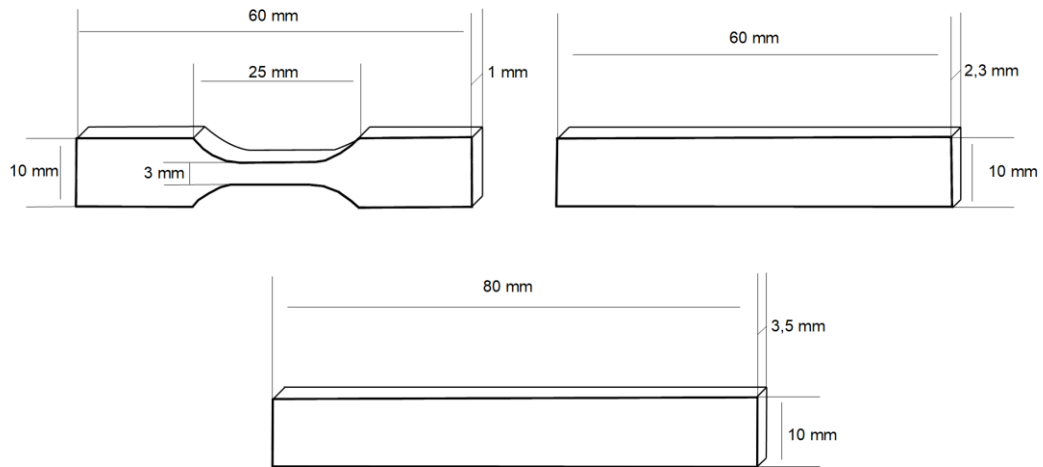


Abbildung 8-1: Verwendete Prüfkörper-Geometrien für Zugversuch (oben) und 3-Punkt-Biegemessung (unten).

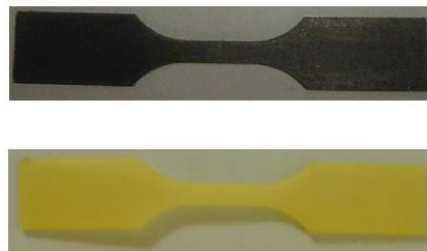


Abbildung 8-2: Fotoaufnahmen zweier prismatischer Prüfkörper mit Lignin (oben) und ohne Lignin (unten).

Im Folgenden werden nun die Zugversuche der Prüfkörper betrachtet, in die das Lignin zunächst in die Polyolkomponente gemischt wurde. Es wird außerdem der Einfluss der Probengeometrie betrachtet, hierfür wurden zum einen Probenkörper mit einer prismatischen Form hergestellt und zum anderen Probenkörper mit einer Blockform. In der nachfolgenden Abbildung 8-3 sind die E-Module vergleichende dargestellt.

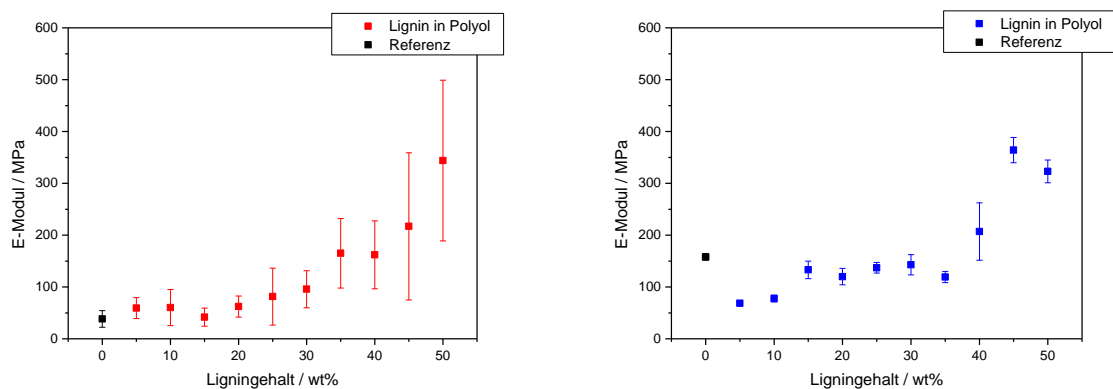


Abbildung 8-3: Gegenüberstellung der E-Module für prismatische Prüfkörper (links) und der Block-Prüfkörper (rechts) mit Lignin in der Polyolkomponente.

---

Allgemein ist zu sehen, dass bei den E-Modulen mit zunehmendem Anteilen an Lignin ein allgemeiner Trend zu erkennen ist. Steigt der Ligningehalt an, steigt auch der E-Modul an. Es fällt jedoch auf, dass die Messwerte relativ großen Fehlern unterliegen. Der E-Modul bleibt bei den prismatischen Prüfkörpern bis zu einem Ligningehalt von 15 wt% auf einem recht konstanten Wert, vergleichbar mit dem Wert der Referenzprobe, danach steigt er dann an. Für den Prüfkörper mit 50 wt% Lignin ist etwa eine Verzehnfachung des E-Moduls gegenüber der Referenz zu beobachten ( $344 \pm 155$  MPa gegenüber  $38 \pm 16$  MPa). Diese Ergebnisse zeigen, dass die Steifigkeit der Prüfkörper mit steigendem Ligningehalt zunimmt. Innerhalb der Prüfreihe vergrößert sich die Streuung der Messwerte allerdings drastisch, was in einer großen Standardabweichung resultiert ist. Werden nun die Ergebnisse der Block-Prüfkörper betrachtet ist zu sehen, dass auch hier ein Anstieg des E-Moduls mit steigendem Ligningehalt zu beobachten ist. Jedoch liegen hier die Werte bis zu einem Ligningehalt von 35 wt% alle gleich bzw. unterhalb des Wertes der Referenzmessung, erst ab einem Ligningehalt von 40 wt% ist ein deutlicher Anstieg oberhalb des Wertes der Referenz zu beobachten.

Werden nun die Messungen der unterschiedlichen Probengeometrien verglichen ist zu erkennen, dass der E-Modul sich bereits in der Referenzmessung unterscheidet. Die Werte für die Probenkörper mit Lignin hingegen liegen alle in einem Bereich zwischen 0 MPa und etwa 350 MPa. Außerdem ist zu beobachten, dass bei den Block-Prüfkörpern eine geringere Standardabweichung zu beobachten ist. Grund hierfür kann sein, dass durch die größere Querschnittsfläche kleine Fehlstellen geringere Auswirkungen auf die Ergebnisse haben können. Allgemein ist zu beachten, dass bei allen Messungen Fehler durch Fehlstellen in den Prüfkörpern entstehen können. Diese können zum Beispiel durch kleine Lufteinschlüsse oder Inhomogenitäten entstehen und somit Sollbruchstellen ergeben. Bei den Messungen wurden Proben mit optisch makroskopisch sichtbaren Fehlstellen bereits aussortiert. Außerdem ist zu beachten, dass mit zunehmender Ligninmenge Agglomerate entstehen können, welche ebenfalls als Sollbruchstellen fungieren können. In Abbildung 8-4 wird nun die Bruchdehnung in Anhängigkeit des Ligningehalts verglichen.

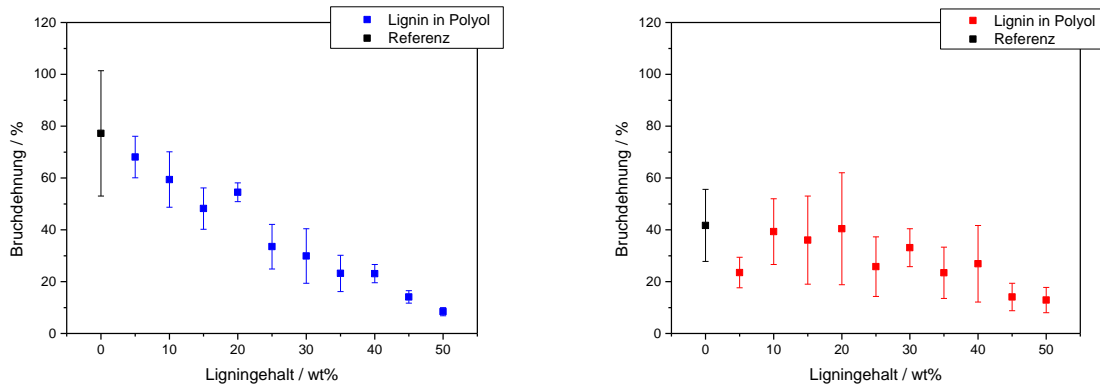


Abbildung 8-4: Die im Zugversuch gemessene Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  der prismatischen Prüfkörper (links) und der Block-Prüfkörper (rechts) mit Lignin in der Polyolkomponente in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten Lignin.

Bei den Messungen der prismatischen Prüfkörper ist zu beobachten, dass mit steigendem Ligningehalt die Bruchdehnung im Vergleich zur Referenzmessung abnimmt. Mit steigendem Ligningehalt wird dabei ein linearer Abfall festgestellt. Die Dehnfähigkeit der Prüfkörper sinkt aufgrund der zunehmenden Kettensteifigkeit, welche durch die zusätzlich eingebaute aromatische Struktur des Lignins verursacht wird ab. Dieselbe Beobachtung wird bei den Block-Prüfkörpern gemacht, mit zunehmendem Ligningehalt nimmt die Bruchdehnung ab. Werden nun die Ergebnisse der unterschiedlichen Probengeometrien miteinander verglichen ist zu sehen, dass mit steigendem Ligningehalt aufgrund der zunehmenden Kettensteifigkeit die Bruchdehnung bei beiden Geometrien sinkt. Insgesamt fällt aber auf, dass für die Blockgeometrie deutlich geringere Bruchdehnungen gemessen werden. Erklärt werden kann dies durch die Probenfläche  $A_0$  der Block-Prüfkörper: Bei gleicher Kraftwirkung resultiert eine größere Fläche des Prüfkörpers in einer kleineren Deformation.

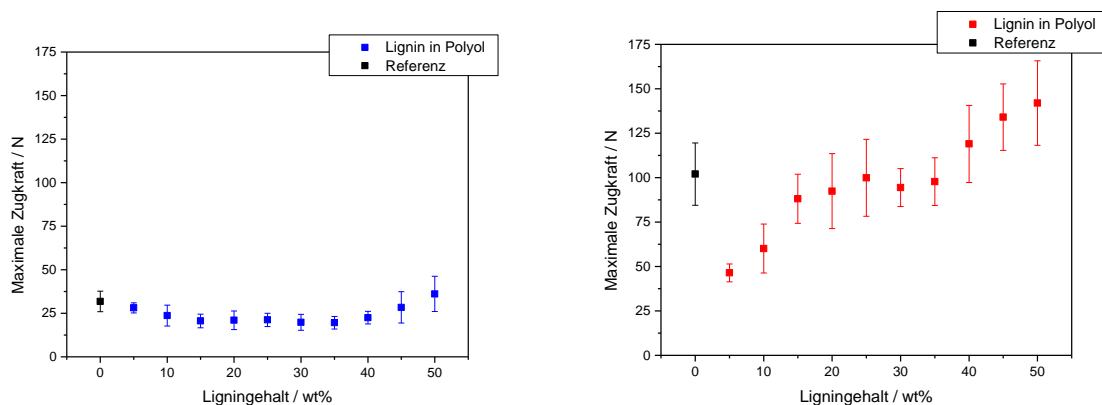


Abbildung 8-5: Die maximale Zugkraft  $F$  im Zugversuch in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten Lignin für die prismatischen Prüfkörper (links) und die Block-Prüfkörper (rechts) mit Lignin in der Polyolkomponente.

---

In Abbildung 8-5 ist die maximale Zugkraft der Messungen aus den Zugversuchen aufgeführt. Allgemein stellt die maximale Zugfestigkeit die Belastbarkeit dar und kann über folgende Gleichung aus der maximalen Spannung  $\sigma$  berechnet werden.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (12)$$

Bei den Ergebnissen der prismatischen Prüfkörper ist eine Unabhängigkeit des Ligningehalts zu beobachten. Im Vergleich dazu wird bei den Block-Prüfkörpern beobachtet, dass zunächst die maximale Zugkraft durch das Einbringen von Lignin abfällt, jedoch ist danach ein linearer Anstieg mit steigendem Ligningehalt zu beobachten. Beim Vergleich der beiden Probengeometrien ist zu beobachten, dass die maximale Zugkraft der prismatischen Prüfkörper in einer kleineren Größenordnung liegt als die Block-Prüfkörper. Der Grund hierfür ist auch die größere Probenfläche der Block-Prüfkörper. Da generell keine signifikanten Unterschiede bei dem E-Modul auch kein genereller Trend bei der Bruchdehnung beobachtet werden kann, werden die nachfolgenden Zugversuche mit den prismatischen Probenformen durchgeführt.

Wird das Lignin anstatt in die Polyolkomponente zuerst in die Isocyanatkomponente gegeben, besteht die Möglichkeit der Ausbildung eines Präpolymers. Die Hydroxygruppen des Lignins können bereits mit den Isocyanatgruppen vorreagieren und somit ein Präpolymer bilden, zu welchem anschließend die Polyolkomponente gegeben wird. In Abbildung 8-6 sind die E-Module in Abhängigkeit des Ligninanteils für den Einbau des Lignins in die Isocyanatkomponente und vergleichend der Einbau in die Polyolkomponente dargestellt.

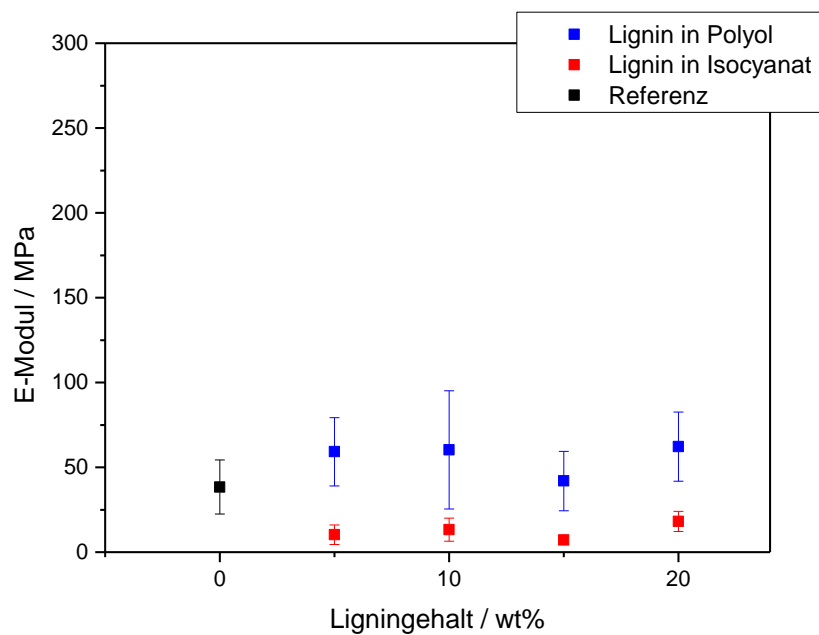


Abbildung 8-6: Gegenüberstellung der E-Module für die prismatischen Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente.

Es ist zu sehen, dass der E-Modul (nahezu) unabhängig vom Ligninanteil ist. Es ist ein leichtes Abfallen des E-Moduls bei den Beschichtungen mit Lignin in der Isocyanatkomponente im Vergleich zu der Referenz zu beobachten. Dieses Ergebnis widerspricht jedoch den Erwartungen zur Bildung eines Präpolymers, da somit trotz des Einbaus des Lignins von einer gleichbleibenden oder sogar leicht geringeren Netzwerkdicke ausgegangen werden sollte. Diese Beobachtung soll später noch genauer diskutiert werden. Da der Einbau des Lignins in die Isocyanatkomponente nur bis zu einem Gewichtsanteil von 20 wt% möglich ist und ab diesem Anteil eine homogene Durchmischung der Bestandteile nicht mehr gegeben ist, werden die E-Module der Prüfkörper mit dem Einbau in die Polyolkomponente auch nur bis zu einem Ligninanteil von 20 wt% betrachtet. Bei den Messreihen ist zu beobachten, dass der E-Modul unter Einbeziehung der Fehlergrenzen unabhängig vom Ligninanteil ist. Werden die beiden unterschiedlichen Einbauarten miteinander verglichen, fällt auf, dass die E-Module für den Einbau des Lignins in die Isocyanatkomponente unterhalb der E-Module für den Einbau in die Polyolkomponente liegen. Aufgrund der Erwartung, dass sich durch das vorherige Mischen des Lignins mit dem Isocyanat ein Präpolymer bildet, stimmen diese Ergebnisse nicht mit den Erwartungen überein. Somit kann hier von einer geringeren Netzwerkdicke ausgegangen werden.

Auch die Bruchdehnung der Prüfkörper mit Lignin in der Isocyanatkomponente wird mit den Prüfkörpern mit Lignin in der Polyolkomponente verglichen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 8-7 zu finden.



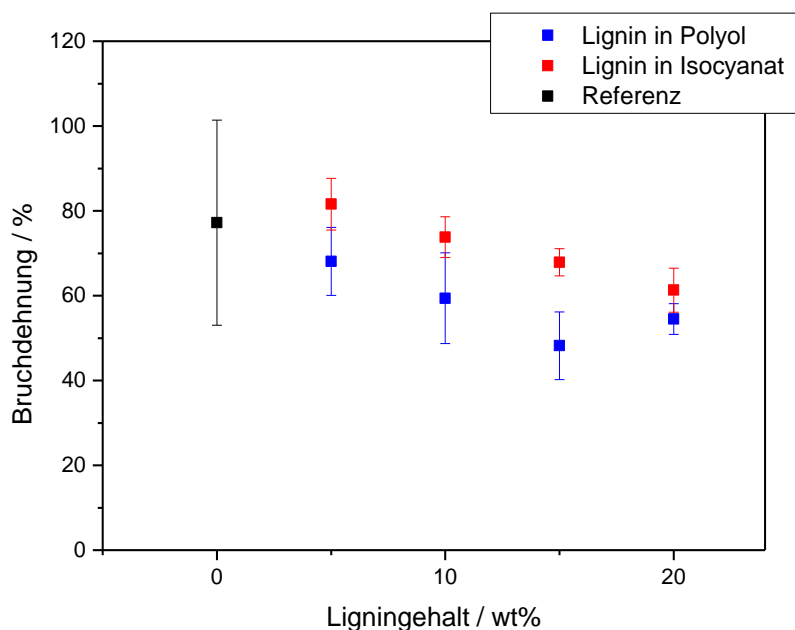


Abbildung 8-7: Die im Zugversuch gemessene Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  der Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten Lignin.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bruchdehnung mit steigendem Ligninanteil linear abnimmt. Durch den Einsatz von 5 wt% ist eine leichte Erhöhung der Bruchdehnung im Vergleich zu der Referenz zu sehen, dies ist möglicherweise auf eine geringere Netzwerkdicke zurück zu führen. Werden nun die Ergebnisse der Prüfkörper mit Lignin in der Isocyanatkomponente mit den Ergebnissen der Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente verglichen, ist bei beiden Messreihen ein Sinken der Bruchdehnung und somit der maximalen Verformungsfähigkeit mit steigendem Ligninanteil zu beobachten. Dieser Effekt kann auf die Kettensteifigkeit durch die aromatischen Ringe im Lignin zurückgeführt werden.<sup>[113]</sup>

Die maximale Zugkraft der Prüfkörper mit Lignin in der Isocyanatkomponente und in der Polyolkomponente ist in Abbildung 8-8 dargestellt.

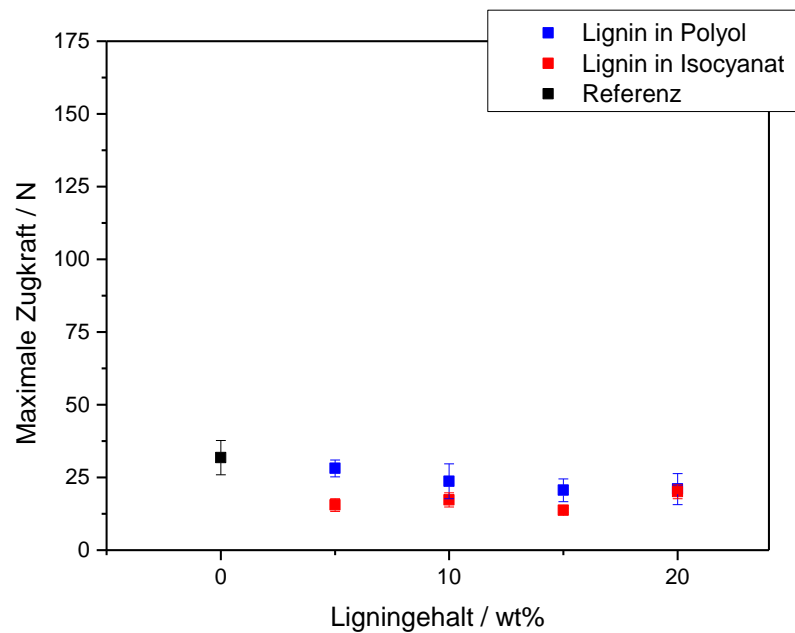


Abbildung 8-8: Die maximale Zugkraft  $F$  in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten Lignin für die Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente.

Werden die Ergebnisse der maximalen Zugkraft in Abhängigkeit vom Ligningehalt für die Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente betrachtet, ist zu sehen, dass keine signifikante Korrelation zwischen der maximalen Zugkraft und dem Ligningehalts zu beobachten werden kann. Die maximale Zugkraft nimmt leicht mit zunehmendem Ligningehalt ab, jedoch sind die Änderungen sehr gering und damit i.R. des experimentellen Fehlers vernachlässigbar.

Für beide Herstellungsvarianten, Lignin in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente, werden 3-Punkt-Biegemessungen angefertigt. Diese werden entsprechend DIN EN ISO 178 durchgeführt. Bedingt durch das duktile Verhalten der Prüfkörper kam es im Verlauf der Biegemessung zu keinem Bruch. Der Biegemodul  $E_f$  der Prüfkörper in Abhängigkeit des Ligningehalts ist in Abbildung 8-9 dargestellt.

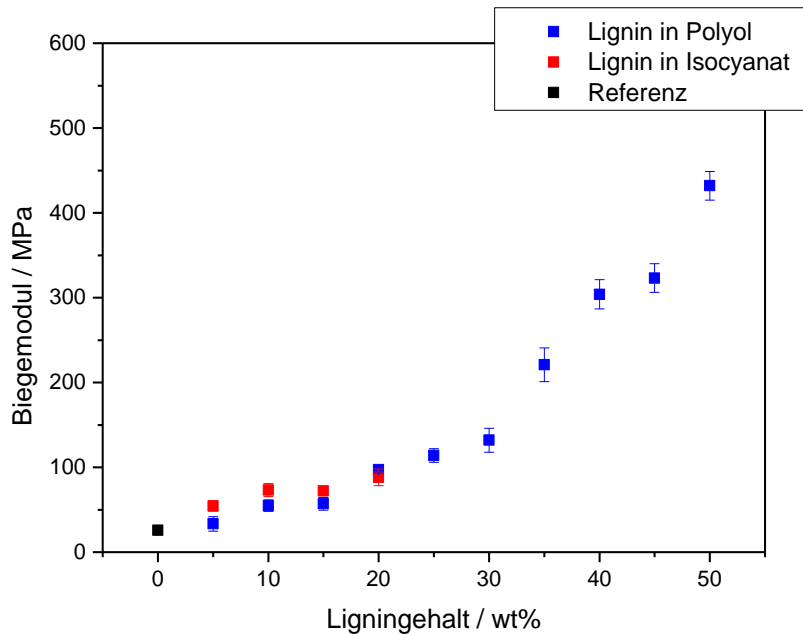


Abbildung 8-9: 3-Punkt-Biegeversuch: Der Biegemodul  $E_f$  in Abhängigkeit des Ligningehalts für Lignin in die Polyol- und Isocyanatkomponente.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Ligningehalt ein Anstieg des Biegemoduls erkennbar ist. Der Biegemodul ist hierbei von dem Herstellungsweg unabhängig. Es kann kein Unterschied zwischen dem Einbau von Lignin in die Polyol- oder in die Isocyanatkomponente festgestellt werden. Der Anstieg des Biegemoduls kann auf eine höhere Vernetzungsdichte des Lignins zurückgeführt werden. Es fällt jedoch auf, dass im Vergleich zum E-Modul insgesamt sehr kleine Standardabweichungen beobachtet werden. Dies wahrscheinlich auf die veränderte Probengeometrie zurückzuführen. Die Prüfkörper des Biegeversuches sind wesentlich größer und dicker als die des Zugversuches, so dass sich (Mikro)Fehlstellen weniger stark auswirken. Der Biegemodul der Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie die Ergebnisse des E-Moduls (siehe Abbildung 8-3). Damit kann die Beobachtung, dass mit steigendem Ligningehalt eine höhere Vernetzungsdichte eintritt, bestätigt werden. Für die Prüfkörper mit Lignin in der Isocyanatkomponente ergibt sich im Biegeversuch ein anderes Verhalten als im Zugversuch. Der E-Modul im Zugversuch ist für die Prüfreihe unabhängig vom Ligningehalt und zudem geringer als die Referenzprobe. Die E-Module und Biegemodule isotroper Werkstoffe sollten normalerweise identisch sein<sup>[100]</sup>. Eine Abweichung könnte theoretisch durch anisotrope Effekte innerhalb der Prüfkörper verursacht werden können.

### Thermische Eigenschaften

Das Zersetzungsverhalten der Coatings wird mit Hilfe der TGA bestimmt. Hierbei werden die Messungen unter einem Stickstoffstrom thermisch zersetzt. In Abbildung 8-10 sind die Zersetzungskurven der Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente abgebildet.

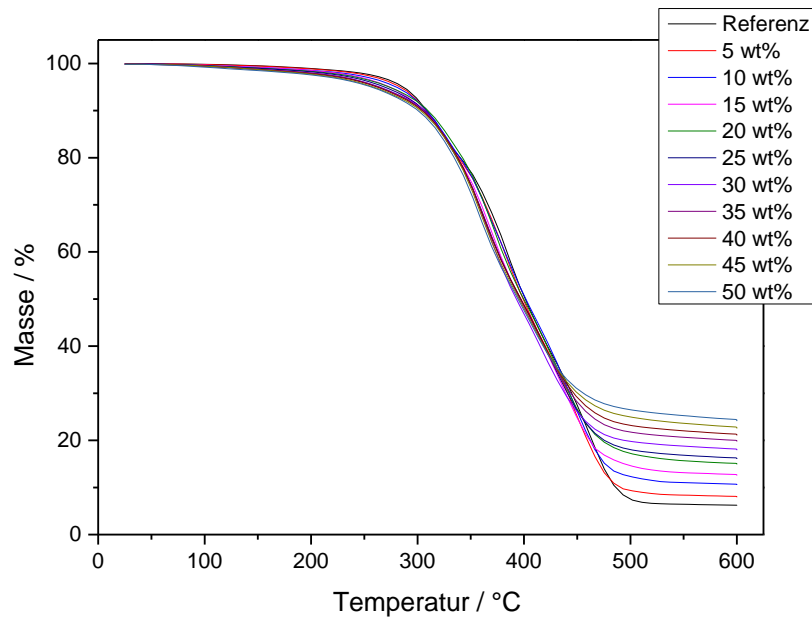


Abbildung 8-10: Thermogravimetrische Messungen von PU- Beschichtungen mit zunehmendem, unmodifiziertem Lignin unter Stickstoffatmosphäre und zusätzlich eine Referenzmessung ohne Lignin.

In Tabelle 8-2 sind die gemessenen Massenverluste und Zersetzungstemperaturen der Beschichtungen zu finden.

Tabelle 8-2: Massenverluste und maximale Zersetzungstemperaturen der Beschichtungen von Lignin in der Polyolkomponente und als Vergleich eine Referenzmessung, Messungen unter Stickstoff.

<b>Ligningehalt/ wt%</b>	<b>Massenverlust/ %</b>	<b>Zersetzungstemperatur/ °C</b>
<b>0</b>	94,07	386,61
<b>5</b>	92,68	378,15
<b>10</b>	89,30	364,80
<b>15</b>	87,96	363,49
<b>20</b>	85,22	368,24
<b>25</b>	84,36	364,33
<b>30</b>	81,91	366,80
<b>35</b>	80,54	365,40
<b>40</b>	78,73	364,40
<b>45</b>	77,88	360,79
<b>50</b>	75,55	361,94

Anhand der Ergebnisse ist zu sehen, dass der Massenverlust mit zunehmendem Ligningehalt abnimmt. Umso mehr Lignin in den Beschichtungen enthalten sind, desto geringer ist die Menge der Beschichtung die unter den gegebenen Temperaturen verbrannt wird. Der Grund hierfür ist, dass die Beschichtungen durch das Lignin an thermischer Stabilität zunehmen. Lignin ist aufgrund seiner Struktur und den aromatischen Einheiten deutlich thermisch stabiler als die PU Beschichtungen. Im Vergleich dazu bleibt hingegen die maximale Zersetzungstemperatur konstant. Im Vergleich zur Referenzprobe ohne Lignin liegt die Zersetzungstemperatur der Beschichtungen mit Lignin etwa 20 °C unterhalb der Referenzprobe. Der Grund hierfür ist das Lignin selbst mit seiner aromatischen Struktur, welches die Zersetzung hemmt.

Auch die Prüfkörper mit Lignin in der Isocyanatkomponente werden auf ihre thermische Stabilität untersucht und mittels TGA werden die Massenverluste und maximalen Zersetzungstemperaturen gemessen. In Tabelle 8-3 sind die Ergebnisse der Messungen zu finden.

Tabelle 8-3: Massenverluste und maximale Zersetzungstemperaturen der Beschichtungen von Lignin in der Isocyanatkomponente und als Vergleich eine Referenzmessung, Messungen unter Stickstoff.

<b>Ligningehalt/ wt%</b>	<b>Massenverlust/ %</b>	<b>Zersetzungstemperatur/ °C</b>
<b>0</b>	94,07	386,61
<b>5</b>	91,40	374,76
<b>10</b>	89,02	372,48
<b>15</b>	87,34	366,33
<b>20</b>	79,72	364,33
<b>25</b>	82,95	370,43

Hier fällt wieder auf, dass mit zunehmendem Ligningehalt der Massenverlust abnimmt. Dies ist wieder auf die Struktur und thermische Stabilität des Lignins zurückzuführen. Auch die Zersetzungstemperatur ist wieder unabhängig vom Ligningehalt. Beim Vergleich der beiden Einbauarten des Lignins können keine signifikanten Unterschiede im thermischen Verhalten beobachtet werden.

#### Einfluss der Reaktionszeit

Im folgenden Teil dieses Kapitels soll der Einfluss der Reaktionszeit (Präpolymerbildung) auf die Eigenschaften der Beschichtungen untersucht werden. Hierfür werden als Beispiel Prüfkörper mit 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente hergestellt. Die Reaktionszeit wird zwischen 15 Minuten und 24 Stunden variiert. Als Referenzmessung werden die Prüfkörper mit einer Reaktionszeit von 0 Minuten verwendet.

Bei der Verarbeitung der Komponenten ist zu beobachten, dass nach der Zugabe des Polyols die Formmasse schlechter verarbeitet werden kann, je länger die Reaktionszeit des Isocyanats und des Lignins ist. Besonders deutlich wird diese Beobachtung bei der Aushärtung. Die Prüfkörper werden mit längerer Reaktionszeit klebriger und härten teilweise nicht mehr vollständig aus. In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Zugversuche dargestellt. In Abbildung 8-11 werden die E-Module in Abhängigkeit des Ligningehalts gezeigt.

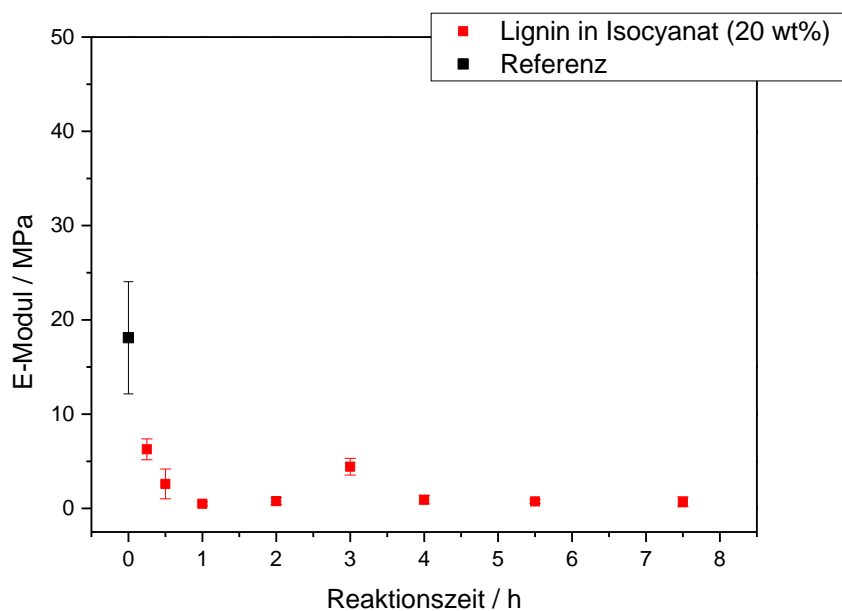


Abbildung 8-11: Darstellung des E-Moduls für die Prüfkörper 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente in Abhängigkeit von der Reaktionszeit des Lignins.

Anhand der Zugversuche ist zu sehen, dass der E-Modul nach 15 Minuten gegenüber der Referenz von  $18 \pm 6$  MPa auf  $6 \pm 1$  MPa abgesunken ist. Außerdem wird deutlich, dass mit längerer Reaktionszeit keine weiteren Veränderungen beobachtet werden. Der gesunkene E-Modul deutet auf eine geringere Vernetzung im Endprodukt hin, dies widerspricht jedoch der Erwartung der Präpolymerbildung. Durch die Bildung eines Präpolymers hätte eine bessere Vernetzung mit zunehmender Zeit entstehen sollen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die im Präpolymer verbleibenden Isocyanatgruppen mit den neugebildeten Urethangruppen zu Allophanaten reagiert haben. Die damit bereits abreagierten Isocyanatgruppen stehen damit nicht mehr für die spätere Reaktion zur Verfügung, was zu einer geringeren Vernetzung führen kann. Dies würde auch erklären, warum die Beschichtungen bei längeren Reaktionszeiten nicht mehr vollständig aushärten.

In Abbildung 8-12 wird die maximale Zugkraft in Abhängigkeit der Anteile an Lignin in der Beschichtung dargestellt. Hier werden ähnliche Beobachtungen gemacht wie bei den E-Modulen. Die maximale Zugkraft sinkt mit steigender Reaktionszeit und verbleibt anschließend auf einem konstanten Niveau.

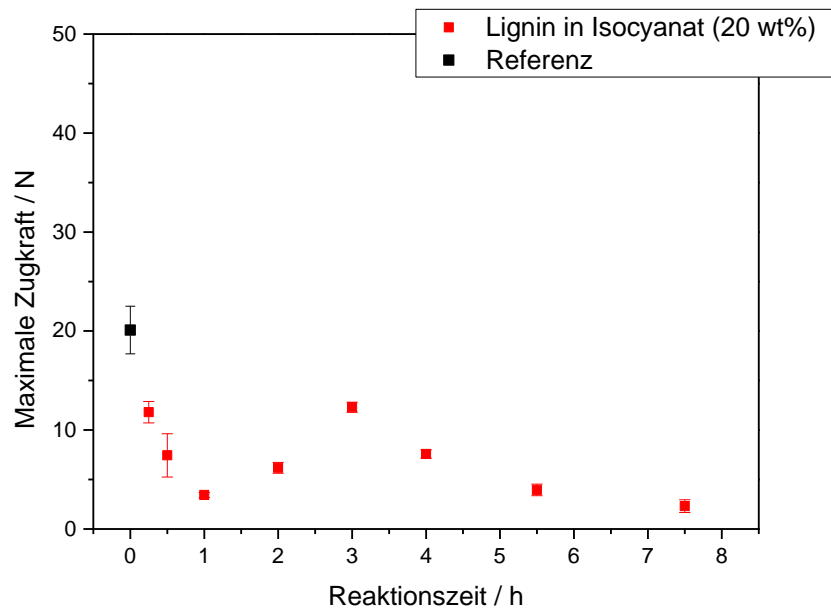


Abbildung 8-12: Die maximale Zugkraft  $F_{in}$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für die Prüfkörper mit 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente.

Auch die Bruchdehnung wird bei diesen Versuchen betrachtet. Es ist zu sehen, dass keine Korrelation zwischen der Reaktionszeit und der Bruchdehnung zu erkennen ist. Die Bruchdehnung liegt für alle Proben in einem Bereich zwischen 60 % und 85 %. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Kettensteifigkeit unabhängig von der Einbindung des Lignins zu sein scheint und nur durch die Menge an Lignin selbst beeinflusst wird.

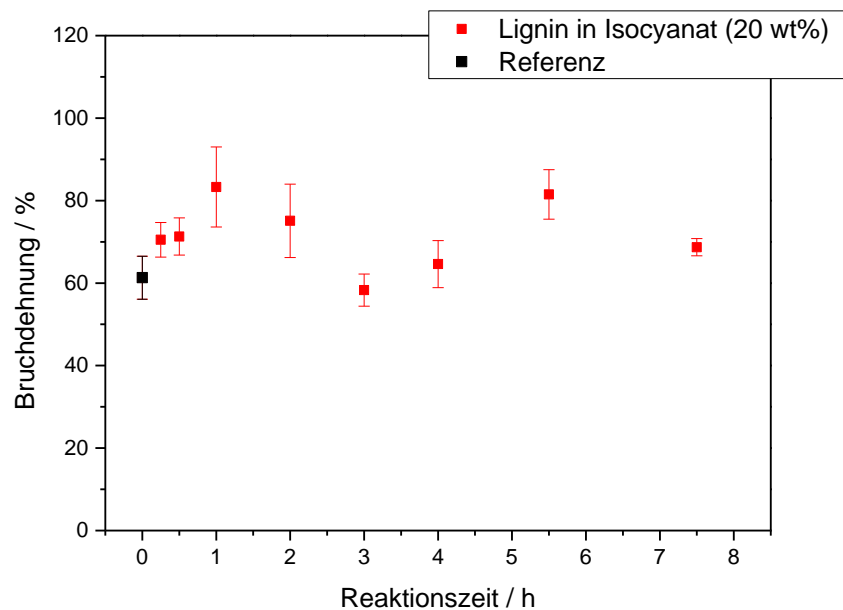


Abbildung 8-13: Darstellung der Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der Prüfkörper mit 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente.



Um den Einfluss der Reaktionszeit auf die thermischen Eigenschaften genauer zu betrachten, wurde von allen Proben DSC Messungen angefertigt. Die Ergebnisse des Referenzmaterials sind in Tabelle 8-4 zu finden.

Tabelle 8-4: Glasübergangstemperatur des Referenz-Prüfkörpers.

$T_{g1} / ^\circ\text{C}$	$T_{g2} / ^\circ\text{C}$
16,39	122,9

Bei der Messung des Referenzmaterials werden zwei Glastemperaturen gemessen. Die untere Glastemperatur liegt bei 16,39 °C und die obere bei 122,9 °C. Aufgrund dieser zwei Glastemperaturen in einem Material, kann von einer Mehrphasigkeit der Probe ausgegangen werden.<sup>[114],[115]</sup> Die untere Glastemperatur gibt die Weichsegmente aus dem Polyol wieder und die obere Temperatur resultiert aus den Hartsegmenten der Urethanbindung und Aromaten.<sup>[115]</sup> Neben der Glastemperatur sind keine weiteren thermischen Effekte zu beobachten. In der nachfolgenden Tabelle 8-5 sind die Ergebnisse der Prüfkörper zu verschiedenen Zeitpunkten aufgeführt.

Tabelle 8-5: Der Einfluss auf die Glastemperatur der Prüfkörper mit 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Prüfkörper	$T_{g1} / ^\circ\text{C}$	$T_{g2} / ^\circ\text{C}$
0 h	8,7	129,5
0,5 h	- 5,4	134,7
1 h	- 10,4	136,6
2 h	- 9,2	137,6
3 h	2,8	138,4
4 h	- 4,0	138,6
5,5 h	- 11,6	140,4

Es wird deutlich, dass die obere Glastemperatur sehr leicht ansteigt. Die untere Glastemperatur hingegen hat sich stark gesenkt. Es fällt außerdem auf, dass die unteren Glastemperaturen nun im Vergleich zu der Referenzprobe bei 0 h Reaktionszeit bei deutlich tieferen Temperaturen liegen. Diese Beobachtung bestätigt die Vermutung aus den Zugversuchen, dass die Netzwerkdicke mit zunehmender Reaktionszeit verringert wird. Die Vermutung wird auch durch den leichten Anstieg der oberen Glastemperatur untermauert, da durch die längere Reaktionszeit die Vernetzung innerhalb der harten Domänen auf Grund der Reaktion des Isocyanats mit den Urethangruppen zunimmt.

---

### Chemische Stabilität

Um die chemische Stabilität der Materialien zu bestimmen, werden diese drei Wochen in THF extrahiert. Hierbei ist der Gedanke, dass nicht gebundenes Lignin aus den Materialien herausgelöst werden kann. Kovalent angebundenes ist in THF nicht mehr löslich ist. Durch den daraus folgenden Gewichtsunterschied kann auf die Menge an Lignin, welches nicht gebunden ist, zurückgeschlossen werden. In Abbildung 8-14 sind Bilder der Prüfkörper vor und nach der Extraktion zu sehen. Hier wird deutlich, dass durch den Kontakt mit THF die Proben aufquellen, diese ist unabhängig vom Ligningehalt. Auch bei der Referenzprobe ist eine Quellung zu beobachten. Bei den Proben mit Lignin ist nach der Extraktion eine sehr porenreiche und inhomogene Oberfläche zu sehen. Bei der Referenzprobe wird hingegen auch nach der Extraktion eine weiterhin glatte Oberfläche beobachtet.

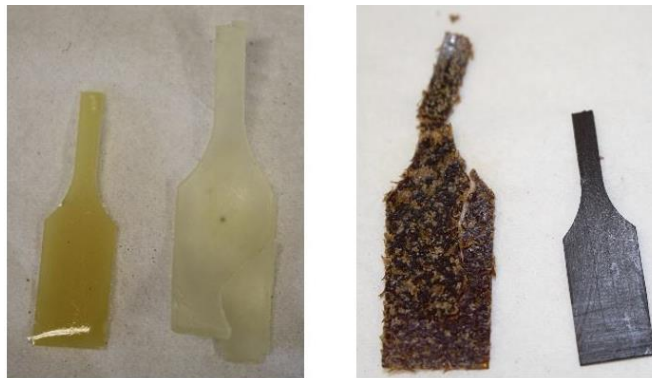


Abbildung 8-14: Größenvergleich der Prüfkörper vor und nach der Extraktion.

Die Extraktionsversuche werden mit Prüfkörpern durchgeführt bei dem Lignin in die Isocyanat- und in die Polyolkomponente eingearbeitet wird. In der folgenden Abbildung 8-15 sind die prozentualen Massenverluste der Prüfkörper mit Lignin und der Referenz dargestellt.

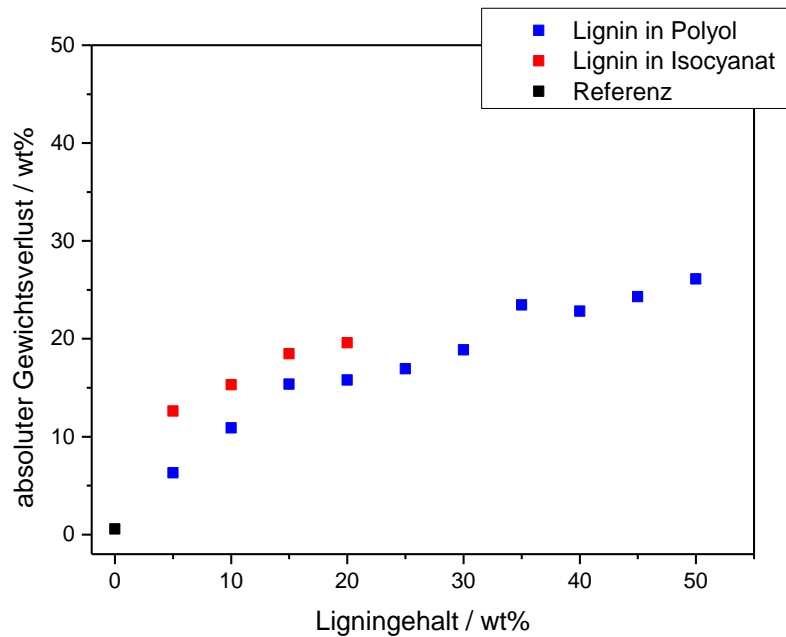


Abbildung 8-15: Darstellung der Massenänderung in Bezug auf die ursprüngliche Masse in Abhängigkeit von dem Ligningehalt für die Lignin-Prüfkörper und die Referenz.

Anhand der Ergebnisse ist zu sehen, dass mit steigendem Ligningehalt die Menge an Lignin, die herausgelöst wird zunimmt. Es ist außerdem deutlich, dass durch die Extraktion der Referenz lediglich ein Massenverlust von 0,56 % festgestellt werden kann. Wird nun unterschieden, ob das Lignin in die Isocyanat- oder die Polyolkomponente eingearbeitet wird, fällt auf, dass die Prüfkörper bei denen Lignin zunächst in die Isocyanatkomponente gegeben wird, einen größeren Massenverlust aufweisen als die Prüfkörper bei denen das Lignin in die Polyolkomponente gegeben wurde. Es wird außerdem ein insgesamt größerer Massenverlust gemessen als Lignin in der Probe eingearbeitet wurde, daraus lässt sich schließen, dass nicht nur Lignin aus den Proben extrahiert wurde. Der zusätzliche Massenverlust könnte durch Lignin an welches zusätzlich Masse gebunden ist oder durch nichtreagiertes Polyol entstanden sein. Um diese Beobachtung genauer zu untersuchen, wurden IR Spektren der extrahierten Lösungen der Prüfkörper mit 20 wt% Lignin aufgenommen (siehe Abbildung 8-16). Somit soll nun genauer untersucht werden, welche Bestandteile aus dem Komposit herausgelöst werden.

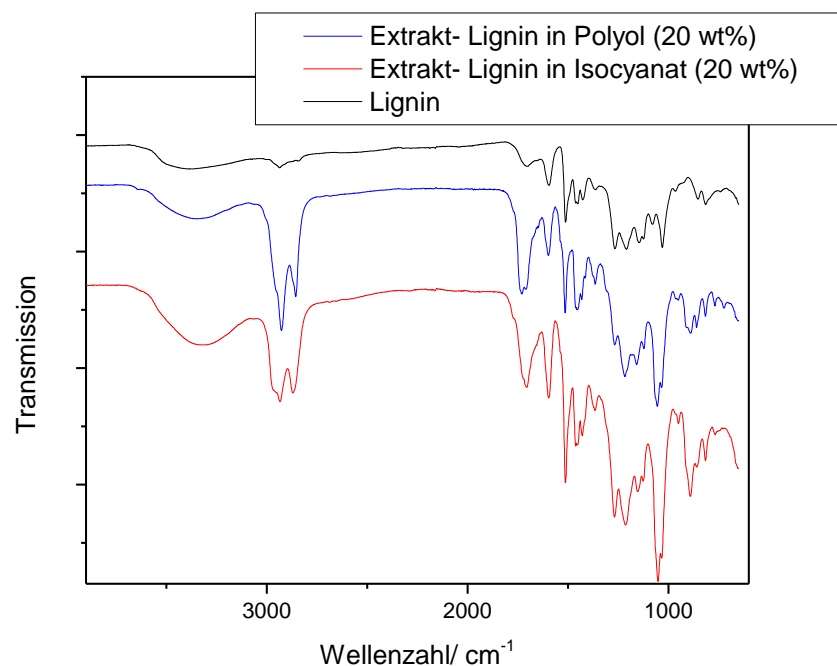


Abbildung 8-16: FT-IR-Spektren der Extrakte aus den Prüfkörpern mit Einbau von 20 wt% Lignin, sowie als Vergleich das Spektrum von Lignin.

Anhand der FT-IR Spektren ist zu erkennen, dass Lignin extrahiert wurde. Der große Anstieg der Carbonylbande bei  $1726\text{ cm}^{-1}$  deutet auf Urethanbindungen hin. Unterstützt wird dies durch die C-N Valenzschwingungsbande bei  $1362\text{ cm}^{-1}$ . Der Anstieg der Intensität der Alkylabsorptionsbande bei  $2925\text{ cm}^{-1}$  und  $2855\text{ cm}^{-1}$  können auf restliches Lösemittel THF zurückgeführt werden. In der folgenden Tabelle 8-6 ist eine Zuordnung der Absorptionsbanden aufgelistet.

Tabelle 8-6: Zuordnung der Absorptionsbanden für die FT-IR Spektren der Extrakte den Prüfkörpern mit Einbau von 20 wt% Lignin, sowie von Lignin.<sup>[104]</sup>

$\bar{\nu}_{\text{Extrakt}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{KL}}$ / $\text{cm}^{-1}$	Schwingungstyp	Zuordnung
3330	3385	$\nu$ (OH)	Hydroxyd
2925, 2855	2935	$\nu$ (C-H)	-CH <sub>3</sub> / -CH <sub>2</sub> - / -CH-
1726	(1705)	$\nu$ (C=O)	Carbonyl
1598, 1513	1595, 1513	Aromatische Ringschwingung	Aromaten
1459, 1430	1458, 1423	$\delta$ (C-H)	Alkane
1362	-	$\nu$ (C-N)	Amide
1268, 1207, 1052	1262, 1209, 1145, 1028	$\nu$ (C-O)	Ether, Phenole, Alkohole

---

Anhand der IR-Daten kann also darauf geschlossen werden, dass nicht nur reines Lignin herausextrahiert wurde, sondern auch kovalent gebundenes Lignin. Es wird vermutet, dass Lignin mit einzelnen Isocyanatmolekülen reagiert hat und diese dann aus der Polyurethan-Matrix herausgelöst worden sind. Diese Vermutung wird durch den insgesamt größeren Masseverlust der Prüfkörper mit Einbau des Lignins in der Isocyanatkomponente gegenüber denen in der Polyolkomponente gestützt. Auch die Beobachtung, dass eine geringere Vernetzung in den Prüfkörpern mit Lignin in der Isocyanatkomponente entstanden ist, wird durch diese Annahme bestätigt.

#### Untersuchungen zur Aushärtung

Im Folgenden wurden Untersuchungen zum Aushärteverhalten der Beschichtungen durchgeführt. Von MC Bauchemie wird für eine vollständige Aushärtung ein Zeitraum von 7 Tagen vorgegeben. Ob dieser Zeitraum tatsächlich notwendig ist, soll im Folgenden geklärt werden. Hierzu wurden FT-IR Messungen der Beschichtungen zu verschiedenen Zeitpunkten angefertigt um die Abnahme der charakteristischen NCO-Bande verfolgen zu können. Die Aushärtung bei Raumtemperatur wird im Folgenden an den Prüfkörpern mit einem Einbau von 20 wt% Lignin in die Isocyanatkomponente, sowie einer Referenz ohne Lignin untersucht. Für eine bessere Vergleichbarkeit wird hier das Lignin in die Isocyanatkomponente gegeben.

Um den Aushärtungsprozess zu charakterisieren wird die Absorptionsbande bei  $2289\text{ cm}^{-1}$  der NCO-Valenzschwingung zu unterschiedlichen Zeitpunkten betrachtet. Eine Darstellung der Spektren ist in Abbildung 8-17 zu finden und eine genaue Zuordnung der Banden ist Tabelle 8-7 zu entnehmen.

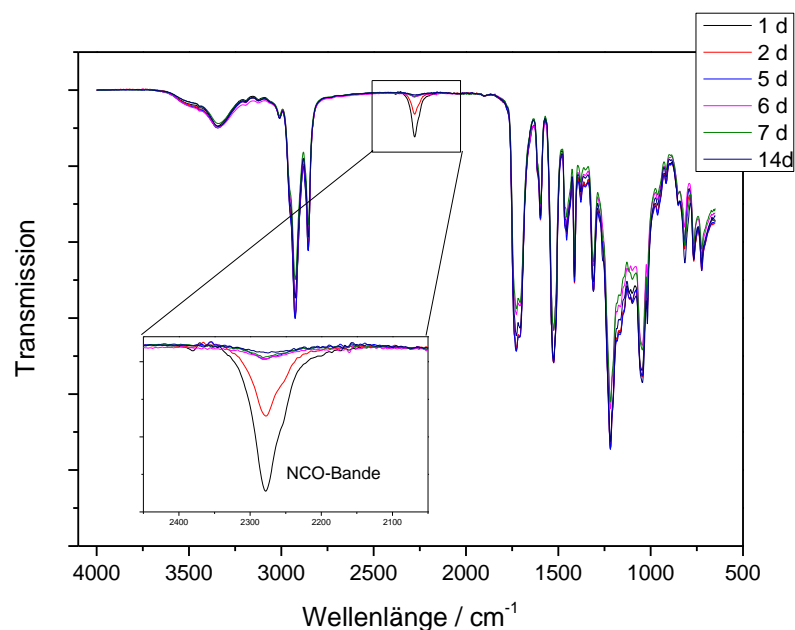


Abbildung 8-17: FT-IR-Spektren der Prüfkörper mit Einbau von 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente nach unterschiedlichen Aushärtungszeiten.

Die Spektren der Prüfkörper mit einem Einbau von 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente zeigt ein Abnehmen der NCO-Bande bei  $2289\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Zeit. Nach 24 Stunden ist immer noch eine ausgeprägte Bande zu erkennen, welche jedoch bereits nach 48 Stunden schon deutlich geringer wird. Nach fünf und sechs Tagen ist keine Valenzschwingung der Bande mehr zu erkennen, wodurch ab diesem Zeitpunkt von einer vollständigen Aushärtung ausgegangen werden kann, da keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind. Zum Vergleich wurde auch die Aushärtung auch von dem Referenzmaterial untersucht, die FT-IR-Spektren sind in der folgenden Abbildung 8-17 zu finden.

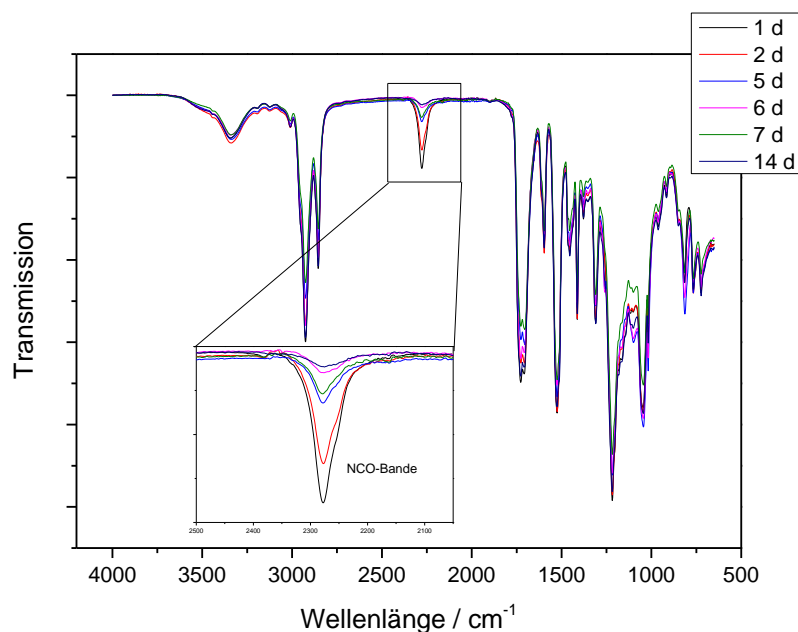


Abbildung 8-18: FT-IR-Spektren der Referenz-Prüfkörper nach unterschiedlichen Aushärtungszeiten.

Auch hier wird die Veränderung der NCO- Bande betrachtet und es ist zu sehen, dass die Intensität mit der Zeit abnimmt. Jedoch ist hier erkennbar, dass selbst nach 14 Tagen noch eine geringe Bande der NCO- Valenzschwingung zu erkennen ist. Somit kann festgestellt werden, dass hier keine vollständige Aushärtung stattgefunden hat. Im Gegensatz dazu scheint Lignin den Härtingsprozess zu beschleunigen.

Tabelle 8-7: Zuordnung der Absorptionsbanden für die Prüfkörper mit Einbau von 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente und Referenz.<sup>[104]</sup>

$\bar{\nu}_{\text{Lignin in Isocyanat}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Referenz}}$ / $\text{cm}^{-1}$	Schwingungstyp	Zuordnung
3348	3343	$\nu$ (OH)	Hydroxyd
2923, 2856	2923, 2851	$\nu$ (C-H)	-CH <sub>3</sub> / -CH <sub>2</sub> - / -CH-
2289	2262	$\nu$ (N=C=O)	Isocyanat
1726	1725	$\nu$ (C=O)	Carbonyl
1592, 1524	1599, 1527	Aromatische Ringschwingung	Aromaten
1456, 1406	1449, 1412	$\delta$ (C-H)	Alkane
1303	1311	$\nu$ (C-N)	Amide
1216, 1047	1219, 1042	$\nu$ (C-O)	Ether, Phenole, Alkohole

---

Der Gedanke eines Nachreifeprozesses in der Aushärtung ist, dass die nach der Polyadditionsreaktion verbleibenden Isocyanatgruppen weiterreagieren können und somit die Vernetzungsdichte weiter zunimmt.<sup>[116]</sup> Es fällt jedoch auf, dass die Hydroxy- und Carbonylbanden in den IR-Spektren sich nicht mit zunehmender Zeit verändern. Es entstehen damit keine neuen Urethanbindungen und somit keine weitere Vernetzung. Es könnte daran liegen, dass die noch vorhandenen Hydroxygruppen auf Grund sterischer Hinderungen nicht zugänglich sind und somit die noch vorhandenen Isocyanatgruppen stattdessen mit Urethangruppen zu Allophanaten reagiert.

## **8.2. PU Beschichtungen mit modifiziertem Lignin**

### **PU- Beschichtungen mit Isocyanat- modifiziertem Lignin**

Der Einfluss von modifiziertem Lignin auf die Eigenschaften der Beschichtungen soll untersucht werden. Hierfür wird zum einen ein Isocyanat- modifiziertes und zum anderen ein aminiertes Lignin verwendet. Exemplarisch für den Einfluss eines Isocyanat- modifizierten Lignins wird ein Lignin verwendet, welches mit MDI modifiziert wurde (KL-MDI). Die Synthese und Charakterisierung dieses Lignins ist in Kapitel 10.4 zu finden. Auch hier wurden unterschiedliche Prüfkörper hergestellt, zum einen wurde das modifizierte Lignin zu nächst in die Polyolkomponente gegeben (5 wt%- 20 wt%) und zum anderen zuerst in die Isocyanatkomponente (5 wt%).

In Abbildung 8-19 sind die E-Module der Prüfkörper mit dem Isocyanat modifiziertem Lignin in der Polyol- und der Isocyanatkomponente dargestellt. Es ist zu sehen, dass die E-Modul-Werte der Prüfkörper mit Einbau des modifizierten Lignins in der Polyolkomponente mit zunehmendem Ligningehalt ansteigen. Aufgrund der schlechten Verarbeitung konnte lediglich ein Prüfkörper mit 5 wt% modifiziertem Lignin in der Isocyanatkomponente hergestellt werden, daher kann hier keine Aussage getroffen werden. Es werden sehr hohe E-Module gemessen, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass durch die hohe Reaktivität der Isocyanatgruppe eine große Vernetzung entsteht. Begünstigend wirkt sich das höhere NCO/OH-Verhältnis, das aus der Substitution der Hydroxygruppen des Lignins durch Isocyanatgruppen resultiert. Außerdem werden durch einen höheren Isocyanatgehalt weitere Vernetzungsreaktionen, wie beispielsweise die Bildung von Allophanaten, wahrscheinlicher.



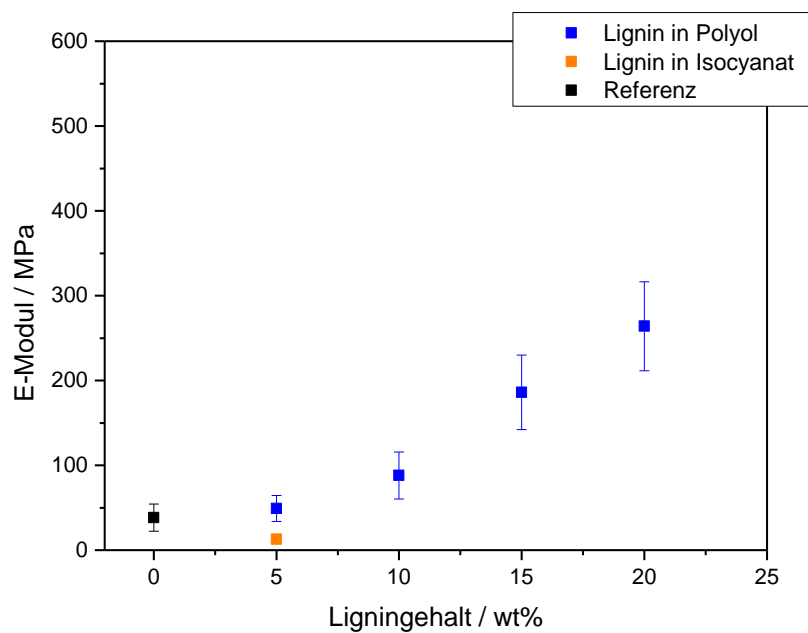


Abbildung 8-19: Auftragung des E-Moduls in Abhängigkeit vom Ligningehalt KL-MDI.

In Abbildung 8-20 wird die Bruchdehnung in Abhängigkeit des Ligningehalts dargestellt. Auch hier wird der bereits in den Ergebnissen zuvor beobachtete Trend beobachtet, dass mit steigenden Ligningehalt die Bruchdehnung abnimmt. Hier wird die Kettensteifigkeit der nicht nur durch die aromatischen Ringe des Lignins beeinflusst, sondern auch durch die des MDIs, mit welchem das Lignin modifiziert wurde, zusätzlich erhöht.

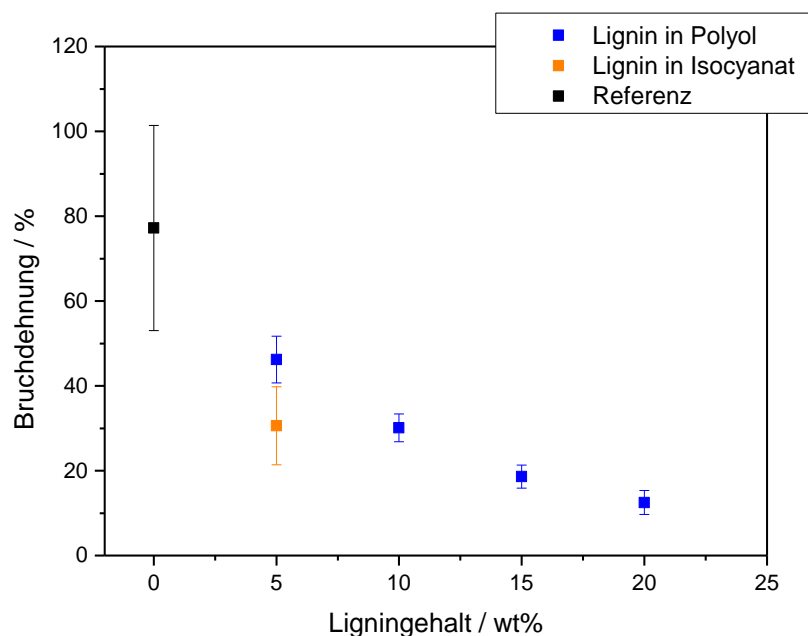


Abbildung 8-20: Auftragung der Bruchdehnung in Abhängigkeit von dem Ligningehalt des KL-MDI.

Auf eine Darstellung der maximalen Zugkraft soll hier verzichtet werden, da keine Korrelation für die maximale Zugkraft mit dem Ligningehalt beobachtet werden kann. Die Zugkraft verbleibt unabhängig von der Formulierung auf einem ähnlichen Niveau.

Die Prüfkörper mit modifiziertem Lignin werden auch mit Hilfe der 3-Punkt-Biegeversuche untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8-21 zu finden. Werden die Ergebnisse betrachtet ist zu sehen, dass ein Anstieg des Biegemoduls bis zu einem Ligningehalt von 10 wt% bei den Prüfkörpern mit Lignin in der Polyolkomponente zu beobachten ist. Danach gibt es keine weitere signifikante Änderung. Da von den Prüfkörpern mit modifiziertem Lignin in der Isocyanatkomponente nur ein Ligningehalt von 5 wt% hergestellt werden konnte, ist hier eine Aussage über den Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen nicht möglich.

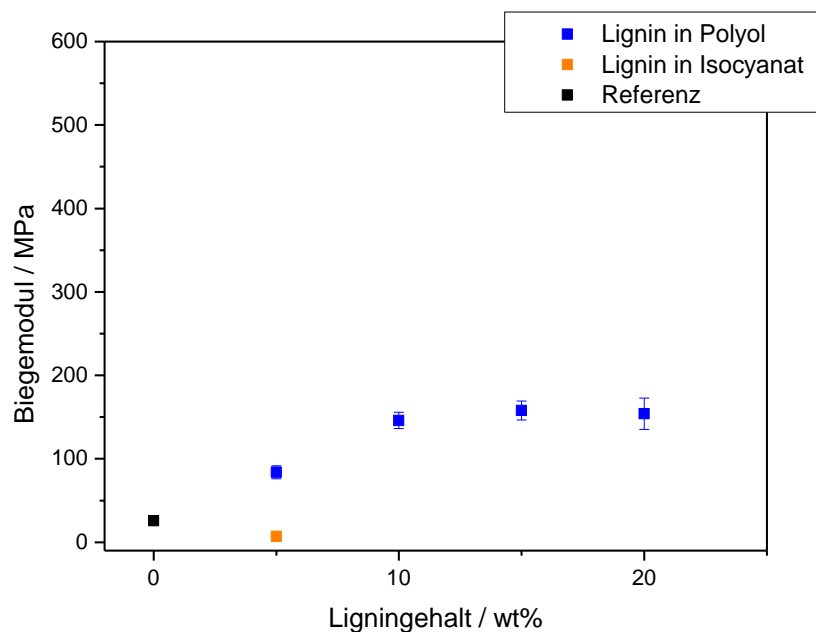


Abbildung 8-21: Darstellung des Biegemoduls in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten an Lignin für die Prüfkörper KL-MDI, nicht modifiziertem Lignin, sowie einer Referenz ohne Lignin.

Die Prüfkörper wurden außerdem mit Hilfe von TGA- Messungen untersucht. In der folgenden Tabelle 8-8 sind die Massenverluste und die maximalen Zersetzungstemperaturen aufgelistet.

Tabelle 8-8: Massenverluste und maximale Zersetzungstemperaturen der Beschichtungen von KL-MDI in der Polyol- und in der Isocyanatkomponente, zum Vergleich eine Referenzmessung, Messungen unter Stickstoff.

<b>Ligninanteil</b>	<b>Massenverlust</b>	<b>Zersetzungstemperatur/</b>
	<b>/ %</b>	<b>°C</b>
<b>KL-MDI in Polyolkomponente</b>		
<b>0 wt%</b>	94,07	386,61
<b>5 wt%</b>	92,86	373,72
<b>10 wt%</b>	90,97	367,34
<b>15 wt%</b>	89,79	370,63
<b>20 wt%</b>	88,89	370,86
<b>25 wt%</b>	88,26	365,33
<b>KL-MDI in Isocyanatkomponente</b>		
<b>5 wt%</b>	93,03	376,38
<b>10 wt%</b>	92,33	374,15

Anhand der Ergebnisse ist zu sehen, dass mit zunehmendem Ligningehalt der Massenverlust abnimmt. Durch die Struktur des Lignins und auch durch die neu eingebrachten Isocyanateinheiten nimmt die thermische Stabilität zu und damit wird weniger Material verbrannt. Bei der maximalen Zersetzungstemperatur ist zu erkennen, dass diese auch wieder unabhängig vom Ligninanteil ist. Die Werte bewegen sich in einem gewissen Toleranzbereich, aber es ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Auch hier ist die maximale Zersetzungstemperatur wieder im Vergleich zur Referenzmessung etwas geringer. Dies ist auch auf die aromatische Struktur und die damit verbesserte Temperaturstabilität zurückzuführen. Es kann kein signifikanter Unterschied zwischen den Synthesewegen beobachtet werden. Bei der Einbringung des Lignins in die Isocyanatkomponente scheint der Massenverlust zwar etwas höher im Vergleich zu der Polyolkomponente, jedoch ist eine genauere Aussage hier schwierig, da nur zwei Beschichtungen hergestellt werden konnten.

### **PU Beschichtungen mit aminiertem Lignin**

Für die Beschichtungen wird als nächstes auch ein aminiertes Lignin verwendet. Hierfür wird exemplarisch das mit DETA aminierte Lignin ausgesucht. Die genaue Synthese und Charakterisierung ist Kapitel 10.4 zu entnehmen. Das Lignin wird zum einen in die Polyolkomponente (5 wt% bis 35 wt%), aber auch in die Isocyanatkomponente als Variante gegeben (5 wt% bis 20 wt%). Die hergestellten Beschichtungen werden auf ihre mechanischen

Eigenschaften hin untersucht. In Abbildung 8-22 sind die ermittelten E-Module aus den Zugversuchen in Abhängigkeit des Ligningehalts zu sehen.

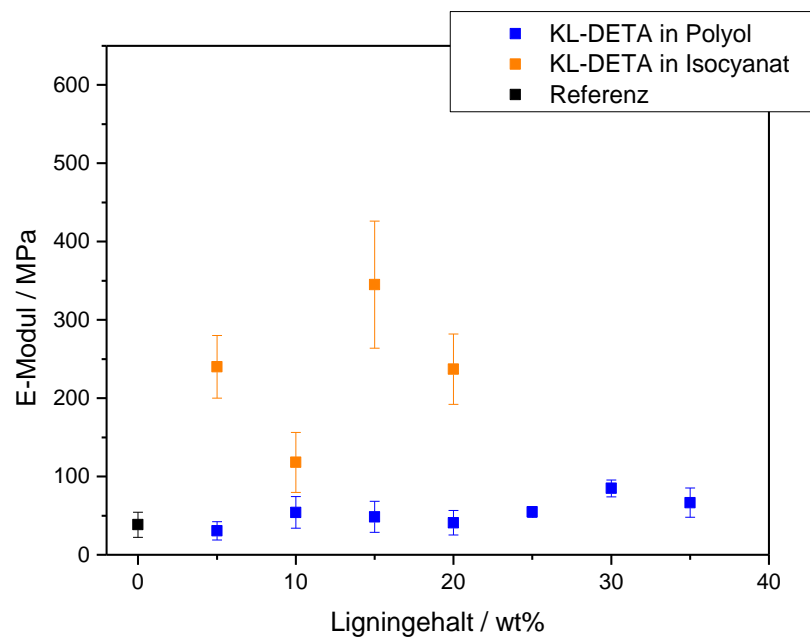


Abbildung 8-22: Darstellung des E-Moduls in Verbindung mit steigendem Ligningehalt für die Prüfkörper aus KL-DETA, Lignin, sowie einer Referenz ohne Lignin.

Bei den Ergebnissen der Zugversuche ist zu sehen, dass die E-Module für die Prüfkörper mit dem aminiernem Lignin in der Isocyanat Komponente höher sind als die Referenz. Es ist jedoch kein eindeutiger Trend zu erkennen. Es wird deutlich, dass das mit DETA modifizierte Lignin in der Isocyanat- Komponente eine höhere Vernetzungsdichte aufweist. Im Vergleich dazu führt der Einbau des aminiernem Lignins in die Polyolkomponente zu keiner Erhöhung des E-Moduls. Hier wird ein konstanter Wert auch mit steigendem Ligningehalt beobachtet. Anhand der höheren E-Module im Vergleich zu dem Einbau in die Polyolkomponente kann hier von einer höheren Vernetzung ausgegangen werden.

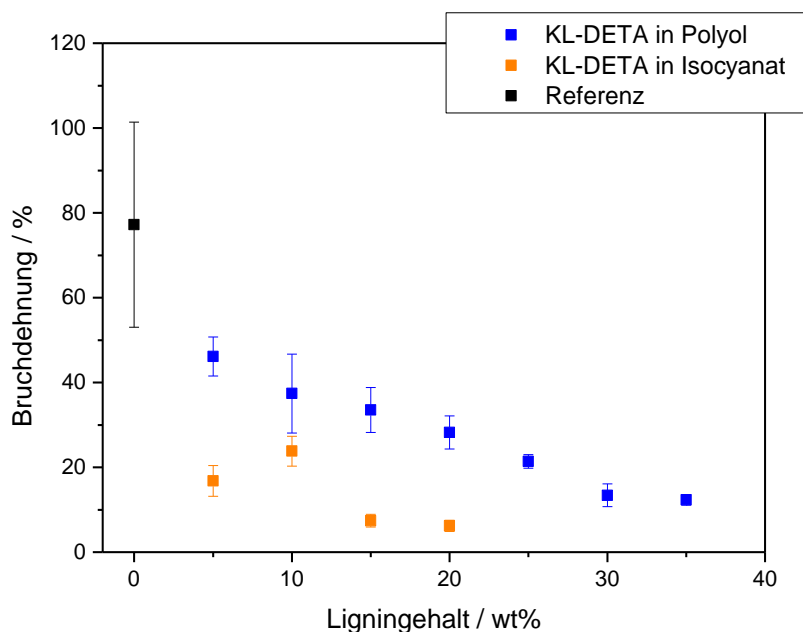


Abbildung 8-23: Darstellung der Bruchdehnung in Abhängigkeit von den Gewichtsprozent Lignin für die Prüfkörper aus KL-DETA, Lignin und der Referenz ohne Lignin.

In Abbildung 8-23 wird die Bruchdehnung der Prüfkörper mit steigendem Lignin gezeigt. Auch hier ist, wie in den vorherigen Ergebnissen bereits beobachtet, ein Abfallen der Bruchdehnung mit steigendem Ligningehalt zu beobachten. Es ist außerdem zu sehen, dass die Bruchdehnung der Prüfkörper mit aminiertem Lignin in der Isocyanatkomponente deutlich geringer ist als die Bruchdehnung der Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente. Da diese Beobachtung bei beiden DETA-Lignin Prüfkörper beobachtet wird, kann auf Grund der E-Modul-Differenz zwischen den Prüfkörpern in der Isocyanat- und der Polyolkomponente eine höhere Vernetzungsdichte nicht als alleinige Begründung angebracht werden. Es könnte sein, dass die niedrigere Bruchdehnung daraus hervorgeht, dass in den mit DETA modifizierten Prüfkörpern insgesamt eine höhere Masse eingesetzt wird als in den Vergleichsprüfkörpern. In beiden Fällen wird unmodifiziertes Lignin als Bezugsmasse verwendet. Es wird auf die Darstellung der maximalen Zugkraft verzichtet, da keine Korrelation für die maximale Zugkraft mit dem Ligningehalt beobachtet werden kann. Es kann keine signifikante Änderung in den Werten der maximalen Zugkraft gemessen werden.

Mit Hilfe der 3-Punkt-Biegeversuche werden weitere mechanische Eigenschaften untersucht. In Abbildung 8-24 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zu finden.

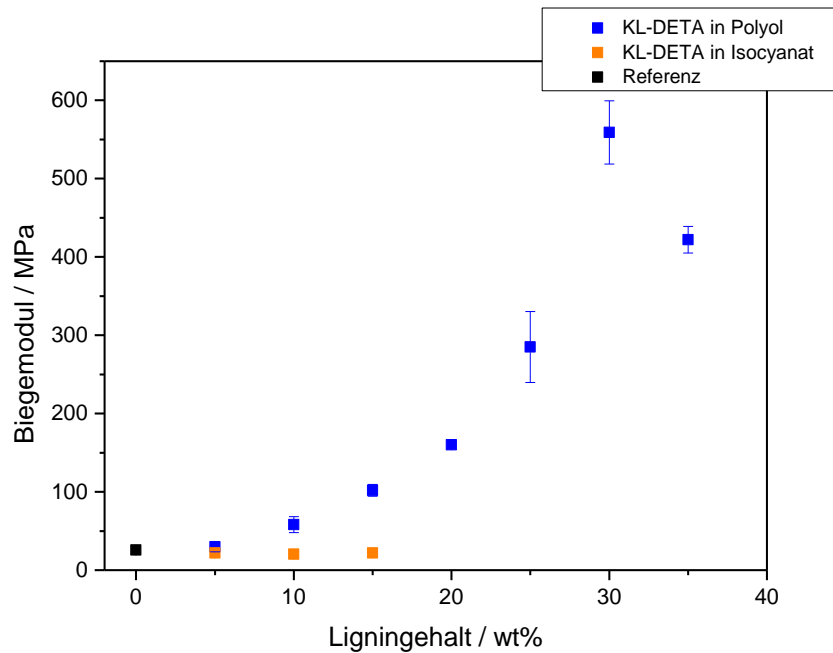


Abbildung 8-24: Darstellung des Biegemoduls in Zusammenhang mit den Gewichtsprozenten Lignin für die Prüfkörper aus KL-DETA, Lignin und einer Referenz ohne Lignin.

Die Ergebnisse der 3-Punkt-Biegemessungen zeigen, dass der Biegemodul für die Prüfkörper mit aminiernem Lignin in der Polyolkomponente mit zunehmendem Ligningehalt ansteigt. Im Vergleich dazu ist keine signifikante Änderung des Biegemoduls bei den Prüfkörpern mit aminiernem Lignin in der Isocyanatkomponente zu beobachten. Der hier gemessene Wert ist vergleichbar mit dem Referenzmaterial. Diese Ergebnisse stehen in starkem Gegensatz zu den Ergebnissen aus den Zugversuchen, da für isotrope Materialien gleiche E-Module und Biegemodule zu erwarten sind. Es ist jedoch eine mögliche Anisotropie der Prüfkörper im Hinblick auf das Herstellungsverfahren eher unwahrscheinlich.

Die Prüfkörper mit KL-DETA Lignin werden ebenfalls mittels TGA auf ihre thermische Stabilität untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Abbildung und der Tabelle 8-9 zu finden. Auch hier wurden die Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt und in einem Temperaturbereich bis 600 °C gemessen.

Tabelle 8-9: Massenverluste und maximale Zersetzungstemperaturen der Beschichtungen von KL-DETA in der Polyol- und in der Isocyanatkomponente, zum Vergleich eine Referenzmessung, Messungen unter Stickstoff.

<b>Ligninanteil</b>	<b>Massenverlust</b>	<b>Zersetzungstemperatur/</b>
	<b>/ %</b>	<b>°C</b>
<b>KL-DETA in Polyolkomponente</b>		
<b>0 wt%</b>	94,07	386,61
<b>5 wt%</b>	90,09	361,46
<b>10 wt%</b>	87,63	357,04
<b>15 wt%</b>	84,61	352,19
<b>20 wt%</b>	82,14	350,01
<b>25 wt%</b>	80,78	351,98
<b>30 wt%</b>	78,57	343,07
<b>35 wt%</b>	77,29	342,91
<b>40 wt%</b>	75,91	338,94
<b>KL-DETA in Isocyanatkomponente</b>		
<b>5 wt%</b>	85,64	371,71
<b>10 wt%</b>	84,20	357,33
<b>15 wt%</b>	80,76	354,91
<b>20 wt%</b>	78,71	350,41

Anhand der Ergebnisse ist auch hier wieder zu sehen, dass mit steigendem Ligningehalt der Massenverlust abnimmt. Durch die aromatische Struktur des Lignins nimmt die thermische Stabilität der Beschichtung zu. Diese Beobachtung kann sowohl bei der Einarbeitung des aminierten Lignins in die Polyolkomponente als auch in die Isocyanatkomponente gemacht werden. Bei den maximalen Zersetzungstemperaturen fällt auf, dass mit zunehmendem Ligningehalt die Temperatur abnimmt. Umso mehr Lignin enthalten ist, umso früher beginnt der Zeitpunkt der maximalen Zersetzung. Der Grund hierfür kann sein, dass durch die Aminierung die Zersetzungstemperatur des Lignins von 151 °C auf 124 °C herabgesetzt wird. Wird nun immer mehr Lignin mit dieser geringeren Zersetzungstemperatur eingearbeitet, fällt auch die generelle Zersetzungstemperatur der Beschichtungen immer weiter ab. Dieser Trend kann sowohl beim Einbau in die Polyolkomponente als auch beim Einbau in die Isocyanatkomponente beobachtet werden.

### 8.3. Diskussion und Vergleich der Beschichtungen mit reinem Lignin vs. modifiziertem Lignin

Im Anschluss sollen nun die Ergebnisse der verschiedenen Beschichtungen miteinander verglichen werden. Für einen besseren Überblick wird hierfür die Referenzprobe mit Beschichtungen verglichen, in denen das jeweilige Lignin in die Polyolkomponente gemischt wurde. In Abbildung 8-25 sind die E-Module der Beschichtungen von der Referenzprobe, mit reinem Lignin, mit KL-MDI Lignin und mit KL-DETA Lignin zu finden.

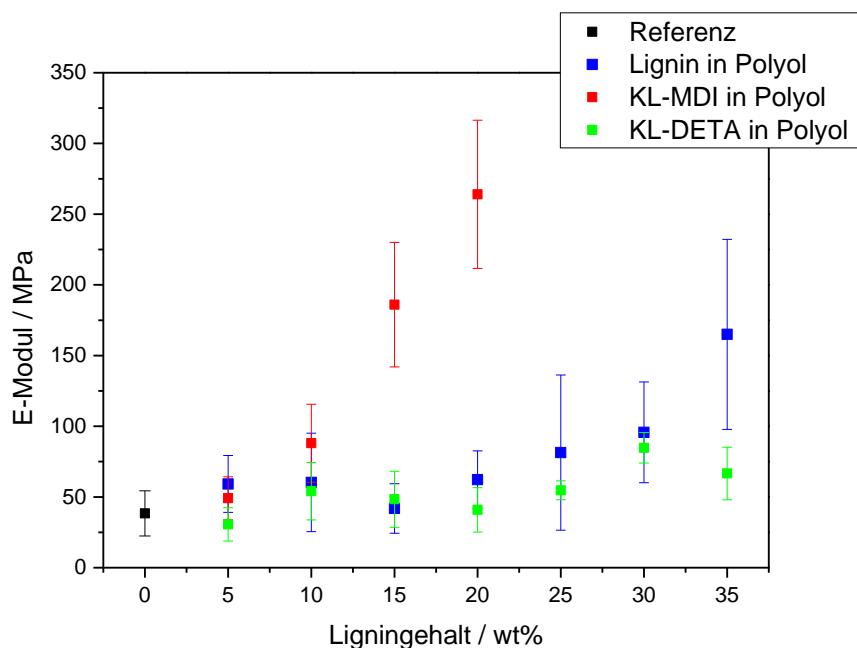


Abbildung 8-25: Vergleich der E-Module von Beschichtungen mit keinem Lignin, unmodifiziertem Lignin, KL-MDI und KL-DETA, jeweils in der Polyolkomponente.

Anhand der Ergebnisse ist zu sehen, dass bei den gemessenen E-Modulen bei Beschichtungen mit reinem Lignin und aminiertem Lignine keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden kann. Die E-Module steigen leicht mit zunehmendem Ligningehalt an, wodurch auf eine leichte Zunahme der Vernetzung innerhalb der Beschichtungen geschlossen werden kann. Da die Ergebnisse sich jedoch nicht deutlich unterscheiden, kann daraus auch geschlossen werden, dass trotz der Erhöhung der Reaktivität durch die Amingruppe keine zusätzliche Vernetzung stattgefunden hat. Anders ist es bei den Ergebnissen der E-Module mit Isocyanat-modifiziertem Lignin zu beobachten. Hier ist im Vergleich zu den restlichen Ergebnissen ein deutlicher Anstieg der E-Module mit steigendem Ligningehalt zu beobachten. Durch die neu eingebrachten Isocyanatgruppen konnte die Reaktivität des Lignins gesteigert werden und damit auch die Vernetzung innerhalb der Beschichtungen. Durch die Modifikation kann das Lignin deutlich besser in die Polyurethan-Matrix eingebaut werden, was wiederum einen Anstieg des e-Moduls zur Folge hat. Im Vergleich zur Referenzprobe ist bei allen verwendeten Ligninen eine



Steigerung des E-Moduls zu sehen, bei KL-MDI ist bereit ab einem Ligningehalt von 10 wt% ein deutlich höherer E-Modul zu messen. Bei den Beschichtungen mit reinem Lignin und KL-DETA ist erst ab einem Ligningehalt von etwa 30 wt% eine deutliche Erhöhung des E-Moduls im Vergleich zu der Referenzprobe zu beobachten.

Auch die Bruchdehnung der unterschiedlichen Beschichtungen sollen miteinander verglichen werden (siehe Abbildung 8-26). Auch hier werden für eine bessere Übersicht lediglich die Ergebnisse der Beschichtungen mit Lignin in der Polyolkomponente miteinander verglichen.

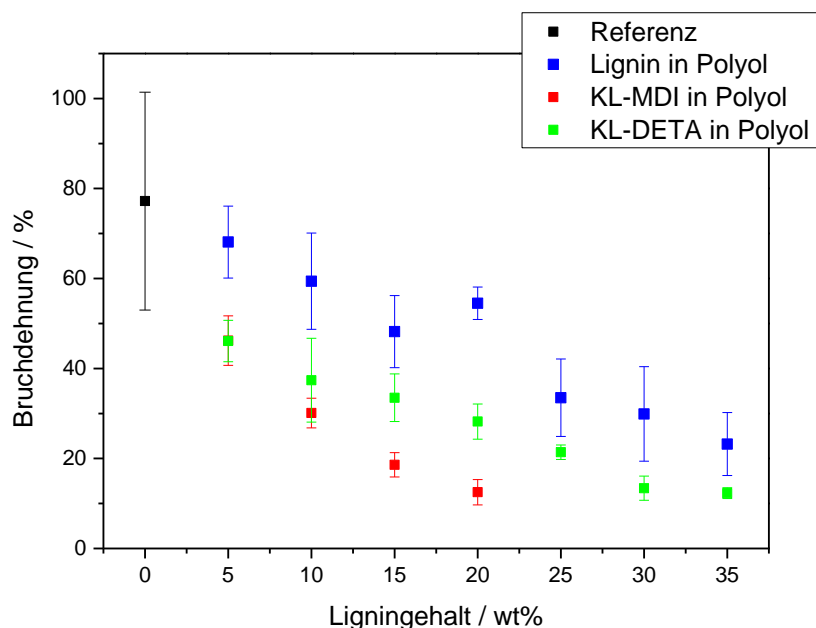


Abbildung 8-26: Vergleich der Bruchdehnungen von Beschichtungen mit keinem Lignin, unmodifiziertem Lignin, KL-MDI und KL-DETA, jeweils in der Polyolkomponente.

Bei allen Ergebnissen ist zu beobachten, dass mit steigendem Ligningehalt die Bruchdehnung sinkt. Die Referenzprobe weist die höchste Bruchdehnung mit 77,2 % auf. Alle Beschichtungen haben geringere Bruchdehnungen als die Referenzmessung. Hierdurch kann allgemein darauf geschlossen werden, dass durch den Einbau des Lignins aufgrund der Kettesteifigkeit, welche durch die aromatische Struktur des Lignins entsteht, die Dehnfähigkeit der Beschichtungen abnimmt. Es fällt auf, dass das KL-MDI modifizierte Lignin insgesamt eine deutlich geringere Bruchdehnung aufweist. Der Grund hierfür ist, dass durch die Erhöhung der Reaktivität eine größere Vernetzung stattgefunden hat und damit eine geringere Dehnfähigkeit entsteht. Die Kettesteifigkeit wird nicht nur durch die aromatischen Ringe des Lignins, sondern auch durch die des MDIs zusätzlich erhöht. Auffallend ist, dass die Bruchdehnung für die Prüfkörper mit KL-DETA insgesamt niedriger ist im Vergleich zu den Prüfkörpern aus unmodifiziertem Lignin. Dieses Ergebnis wurde nicht erwartet, da durch die sehr ähnlichen E-Modul Ergebnisse sollten auch die Bruchdehnungen ähnliche Werte aufweisen. Möglicherweise resultiert die niedrigere

Bruchdehnung daraus, dass in den KL-DETA Prüfkörpern insgesamt eine höhere Masse eingesetzt wird als in den Vergleichsprüfkörpern, da in beiden Fällen unmodifiziertes Lignin als Bezugsmasse verwendet wird.

Um die thermischen Ergebnisse zu vergleichen, werden auch die TGA Messungen der unterschiedlichen Beschichtungen in einem Graphen dargestellt. In Abbildung 8-27 sind die Massenverluste mit steigendem Ligningehalt graphisch abgebildet und in Abbildung 8-28 sind die maximalen Zersetzungstemperaturen der unterschiedlichen Beschichtungen zu finden.

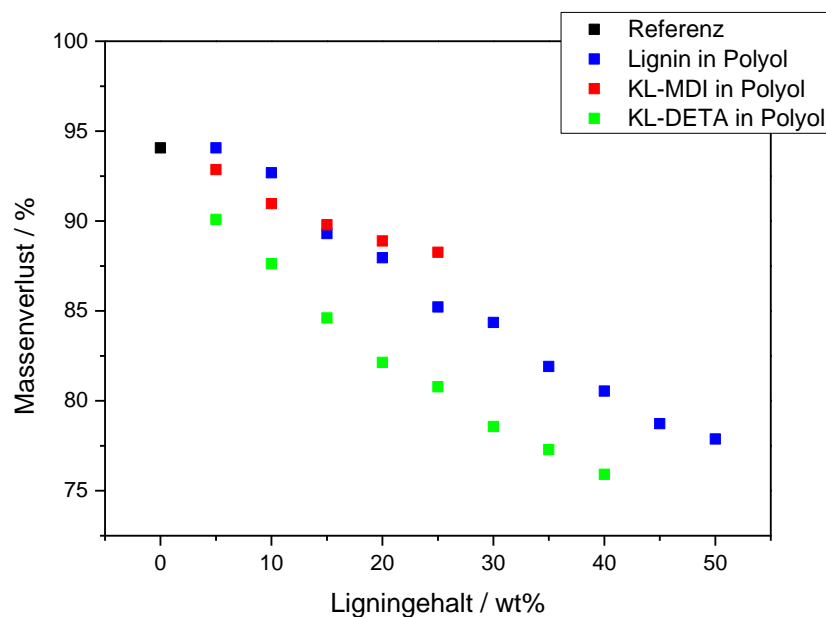


Abbildung 8-27: Vergleich der mittels TGA ermittelten Massenverluste von Beschichtungen mit keinem Lignin, unmodifiziertem Lignin, KL-MDI und KL-DETA, jeweils in der Polyolkomponente.

Bei allen Ergebnissen ist zu sehen, dass mit steigendem Ligningehalt der Massenverlust geringer wird. Umso mehr Lignin enthalten ist, desto mehr bleibt nach der thermischen Behandlung erhalten. Der Grund hierfür ist, dass Lignin mit seiner aromatischen Struktur, was in den Beschichtungen die thermische Stabilität erhöht. Lignin ist aufgrund seiner Struktur und den aromatischen Einheiten selbst thermisch stabiler als die reine PU Beschichtungen. Es fällt auch auf, dass zwischen den Beschichtungen mit reinem Lignin und KL-MDI kein Unterschied beobachtet werden kann. Damit hat die eingebaute Isocyanatgruppe keinen Einfluss auf die thermische Stabilität der Beschichtung. Wird hingegen KL-DETA in die Beschichtung mit eingebaut, ist der Massenverlust im Vergleich zu den anderen Beschichtungen deutlich geringer. Der Grund hierfür ist, dass durch die Aminierung nun ein deutlich höherer Stickstoffanteil im Lignin enthalten ist, welches unter Stickstoffatmosphäre während der Messung nicht verbrennt und damit als Rückstand gemessen werden kann.

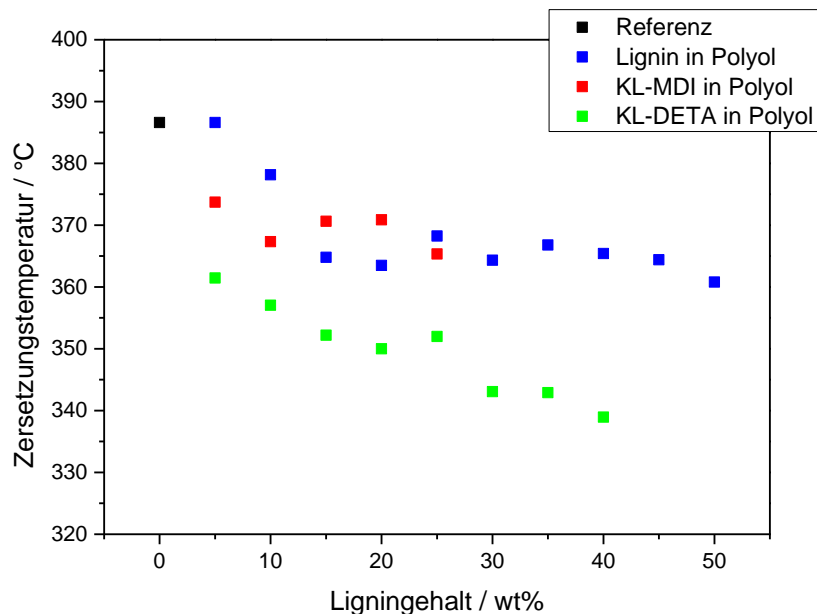


Abbildung 8-28: Vergleich der mittels TGA ermittelten maximalen Zersetzungstemperatur von Beschichtungen mit keinem Lignin, unmodifiziertem Lignin, KL-MDI und KL-DETA, jeweils in der Polyolkomponente.

Auch die maximalen Zersetzungstemperaturen werden in Abhängigkeit des Ligningehalts betrachtet. Auch hier ist zu sehen, dass die maximale Zersetzungstemperatur bei allen Beschichtungen mit zunehmendem Ligningehalt geringer wird. Die Ergebnisse von den Beschichtungen mit unmodifiziertem Lignin und KL-MDI sind wieder wie auch beim Massenverlust sehr ähnlich. Hingegen sind die Temperaturen der Zersetzung der Beschichtungen mit KL-DETA auch hier deutlich geringer. Der Grund hierfür ist, dass durch die Aminierung mit DETA die Zersetzungstemperatur des Lignins von 385 °C auf 324 °C herabgesetzt wird. Das Lignin ist damit weniger Temperatur stabil und dies hat ebenfalls Auswirkungen auf die thermische Stabilität der Beschichtungen.

---

## 9. Zusammenfassung

---

Ziel dieser Arbeit war es Lignin als Reinstoff und in modifizierter Art in zwei unterschiedliche Polyurethansysteme einzuarbeiten und somit einen Teil der petrochemischen Einsatzstoffe durch ein biobasiertes Polymer zu ersetzen. Lignin dient hier durch seine enthaltenen Hydroxygruppen als Polyolersatz in einem Polyurethanschaum und einer Polyurethanbeschichtung. Im ersten Teil der Arbeit wird die Modifikation des Lignins und die damit verbundene Charakterisierung betrachtet. Um die Reaktivität des Lignins zu erhöhen wird das Lignin zum einen mit Diisocyanaten und Diaminen umgesetzt, des Weiteren wird mit Hilfe der Hydroxymethylierung die Anzahl der OH- Gruppen erhöht.

Nach der Untersuchung der geeigneten Reaktionsparameter für die Modifikation mit einem Diisocyanat, wurde der Einfluss verschiedener Diisocyanate untersucht. Hierfür wird Methylen-diisocyanat, Toluol-2,4-diisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat verwendet. Der höchste Gehalt an freien Isocyanatgruppen wird bei der Modifikation mit TDI (1,14 mmol/g) erreicht, direkt gefolgt mit der MDI- Modifikation (1,06 mmol/g), lediglich die Umsetzung mit HDI führt zu Ergebnissen mit einem geringeren Gehalt (0,64 mmol/g). Die für diese Ergebnisse verantwortlichen unterschiedlichen Reaktivitäten der Isocyanate konnten mit Hilfe von Kinetikuntersuchungen und Dichtefunktionaltheorie Rechnungen belegt werden. Beide Methoden zeigen, dass MDI und TDI als aromatische Systeme eine deutlich höhere Reaktivität aufweisen als das aliphatische HDI.

Als zweite Modifikationsart wurde durch die *Mannich*-Reaktion Aminogruppen in das Lignin integriert. Für die Reaktionen wurden die drei unterschiedliche Amine Ammoniak, 1,3-Propandiamin und Diethylentriamin verwendet. Das mit Ammoniak modifizierte Lignin weist den geringsten Amingehalt auf. Durch den Umsatz von Ammoniak mit Formaldehyd zu Urotropin und durch die Bildung von Benzylamin als Nebenprodukt während der Reaktion, ist dieser geringe Amingehalt zu erklären. Die Ergebnisse der Modifikation mit DETA (1,64 mmol/g) und PDA (1,74 mmol/g) lassen sich hinsichtlich ihrer Reaktivität der Kettenlängen erklären. Sobald die Amine an das Lignin gebunden sind, werden die längeren DETA-Einheiten sterisch weniger behindert und vernetzen somit besser; nicht- gebundene Amine können besser erreicht werden und intramolekulare Reaktionen eingehen. Bei KL-PDA findet aufgrund der größeren sterischen Behinderung der Lignin-gebundenen Amine weniger Vernetzungen statt.

Als 3. Route wurde mit Hilfe der Hydroxymethylierung die Anzahl der Hydroxygruppen im Lignin erhöht. Hierbei wurden zunächst die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt. Bei längeren Reaktionszeiten über 180 Minuten entstehen weniger neue Hydroxygruppen, da keine freien aromatischen Positionen mehr vorhanden sind und somit lediglich noch

---

Kondensationsreaktionen stattfinden. Dies wird vor allem durch den starken Anstieg der Molmasse deutlich, aber auch durch die Bestimmung der Hydroxyszahl.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden reine Lignin, sowie die modifizierten Derivate als Komponente in einen Polyurathanschaum eingearbeitet. Zunächst wurde unmodifiziertes Lignin als Polyolersatz eingearbeitet. Durch die unterschiedlichen Mischbarkeiten werden Schäume mit einer höheren Qualität erhalten, wenn das Lignins zunächst mit der Isocyanatkomponente vermischt wird. Es wird außerdem beobachtet, dass mit zunehmender Ligninmenge die Schaumzeiten, aber auch die Dichte der Schäume deutlich zunehmen. Grund hierfür ist, dass mit zunehmendem Ligningehalt die Viskosität steigt und die Mischbarkeit abnimmt, was dazu führt, dass die entstehenden Porenstrukturen inhomogen in Größe und Verteilung sowie Stabilität werden. Durch vermehrte Zugabe von Lignin sind möglicherweise die reaktiven Gruppen sterisch gehindert. Mit Hilfe von rheologische Messungen wurden die Bildung eines Präpolymer zwischen Lignin und der Isocyanatkomponente untersucht. Hierfür wurde das Aushärteverhalten mittels eines zeitabhängige Oszillationsversuchs bei konstanten Parametern betrachtet. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch die Entstehung des Präpolymers es zur Gelierung kommt, bei der nach zehn Stunden der Gelpunkt erreicht ist.

Die zuvor modifizierten Lignine werden in Schäume eingebaut. Bei den NCO-modifizierten Lignin-Schäumen korrelieren die Start- und Steigzeiten mit der Reaktivität der Isocyanatverbindungen. Bei Schäumen mit aromatisch funktionalisiertem Lignin (KL-MDI, KL-TDI) konnten kürzere Schaumzeiten gemessen werden, als bei aliphatischem Diisocyanat (KL-HDI). Die Schaumbildung mit MDI-modifizierten Lignin hat zu schnelleren Schaumreaktionszeiten als bei KL-TDI geführt, obwohl dieses einen höheren Isocyanatgehalt aufweist, jedoch sind seine zwei NCO-Gruppen nicht gleich reaktiv. Bei den aminierten Lignin-Schäumen kann anhand der Reaktionszeiten keine Korrelation mit den Reaktivitäten beobachtet werden. KL-PDA weist die schnellsten Schaumzeiten auf, dies passt auch mit der höchsten Modifizierungsrate überein. Der Schaum mit KL-DETA hingegen ist trotz höherer Modifikationsrate im Vergleich zu KL-NH<sub>3</sub> deutlich langsamer. Bei den Schäumen mit Hydroxymethyliertem Lignin kann trotz erhöhter Hydroxylzahl keine Änderung der Schaumzeiten beobachtet werden.

Für die Bewertung der chemischen Stabilität werden die Schäume mit THF, Wasser und synthetischem Urin extrahiert. Der relative Gewichtsverlust bei Extraktion mit THF mit reinem Lignin zeigt, dass etwa 50 % bis 60 % des Lignins extrahiert werden kann, da dieses hauptsächlich als Füllstoff im Schaum vorliegt. Der Grund hierfür ist, dass die im Lignin vorhandenen Hydroxygruppen nicht reaktiv genug sind, um in das Polymernetzwerk eingebunden zu werden. In Wasser und synthetischem Urin können keine Massenverluste

---

beobachtet werden. Bei den Extraktionen von den Isocyanat-modifizierten Ligninschäumen sind die Massenverluste deutlich geringer, da das Lignin durch die höhere Reaktivität der NCO-Gruppen besser in die PU-Matrix eingebunden wird. Die Verluste von KL-MDI und KL-TDI sind aufgrund der höheren Reaktivität geringer im Vergleich zu KL-HDI. Bei aminierten Lignin-Schäumen werden hingegen große Mengen des Lignins herausgelöst. Durch seine eher schlechte Löslichkeit in der Polyolkomponente und der Isocyanatkomponente wird eine inhomogene Verteilung des Lignins erzeugt. Somit liegt das Lignin hauptsächlich als Agglomerat im Schaum vor und wird nicht kovalent gebunden. Bei dem Schaum mit hydroxymethyliertem Lignin kann kein Massenverlust gemessen werden.

Die Morphologie der hergestellten Schäume wird durch REM-Aufnahmen charakterisiert. Durch den Einbau von Lignin nimmt die Inhomogenität der Schaumstruktur zu. Mit der Erhöhung des Lignin-Gehaltes steigt die Viskosität an, wodurch die Vernetzung langsamer stattfindet und zur Folge hat, dass die Zellwände des Schaums noch vor der Vernetzung brechen. Die Strukturen der Schaumstoffe kollabieren makroskopisch. Bei den Schäumen mit modifiziertem Lignin sind diese Inhomogenität teilweise zu beobachten. Aufgrund der geringen Reaktivität von KL-TDI und KL-HDI werden durch Phasenseparation große Lignindomänen gebildet. Solche gebrochenen Strukturen und ebenso Lignindomänen sind auch bei den aminierten und hydroxymethyliertem Lignin-Schäumen zu beobachten.

Für die Bewertung der mechanischen Stabilität werden Druckversuche durchgeführt und der  $CV_{40}$ -Wert, welcher die Härte des Schaums beschreibt, bestimmt. Bis zu einem Ligninanteil von 13,5 wt% besitzen die Schäume trotz des steigenden Ligninanteils ähnliche  $CV_{40}$ -Werte, danach steigen die Werte an. Bei zunächst 5 % bis 10 % der Kompression findet die Durchbiegung von Zellstreben statt, dies ist der eigentliche elastische Bereich. In diesem Zustand bieten die Schäume mit Isocyanat-modifiziertem Lignin ein höheres Elastizitätsmodul als der reine Schaum. Dies wird durch die koagulierten Lignindomänen verursacht, die einen Verstärkungseffekt bewirken können. Die deutlich höheren  $CV_{40}$ -Werte zeigen außerdem eine deutliche Verstärkung des Polymernetzwerks durch die dreidimensionale Struktur des Lignins. Durch den eher schlechteren Einbau des aminierten Lignins werden geringere  $CV_{40}$ -Werte gemessen, somit können im Vergleich sehr weiche und flexible Schäume hergestellt werden. Der Schaum mit hydroxymethyliertem Lignin weist einen etwas geringeren  $CV_{40}$ -Wert im Vergleich zu unmodifizierten Lignins auf. Die größere Vernetzungsdichte des modifizierten Lignins hat eine schlechtere Löslichkeit und damit einen schlechteren Einbau als Folge.

Die thermischen Eigenschaften wurden mittels TGA und DSC Messungen untersucht. Mit steigendem Ligninanteil nimmt der Masseverlust ab. Lignin ist durch seine Struktur und die aromatischen Einheiten deutlich stabiler als der PU-Schaum selbst. Die Modifikationen

---

hingegen haben keinen Einfluss auf die Zersetzung der Schäume. Bei den Glastemperaturen ist hingegen ein deutlicher Unterschied zu beobachten. Die Isocyanat-modifizierten Schäume haben durch den besseren Einbau und die damit erhöhte Netzwerkichte (geringere Mobilität) eine höhere Glastemperatur. Hingegen ist bei den Schäumen mit aminiernem Lignin keine Änderung zu beobachten, was wiederum auf den verminderten Einbau hinweist. Bei hydroxymethyliertem Lignin konnte trotz der erhöhten OH-Zahl keine Veränderung der Glastemperatur und somit Zunahme der Netzwerkichte beobachtet werden.

Als zweites Polyurethansystem wurde ein Beschichtungssystem untersucht. Auch hier wird unmodifiziertes und modifiziertes Lignin als Ersatz für die Polyolkomponente verwendet. Hierbei können die Ergebnisse der Schäume bestätigt werden. Der Einsatz von reinem Lignin in den Beschichtungen führt zu einer leichten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, es kann ein Anstieg des E-Moduls mit steigendem Ligningehalt beobachtet werden; jedoch durch die Kettensteifigkeit ein leichter Abfall der Bruchdehnung. Durch Extraktionsversuche konnte gezeigt werden, dass das Lignin hauptsächlich als Füllstoff vorliegt. Durch den Einsatz von Isocyanat-modifiziertem Lignin kann auch hier eine deutliche Steigerung der Materialeigenschaften beobachtet werden. Das E-Modul steigt deutlich an und auch die Bruchdehnung ist durch den kovalenten Einbau des Lignins deutlich schlechter im Vergleich zum unmodifiziertem Lignin. Durch die Erhöhte Reaktivität kann wie bei den Schäumen eine höhere Einbaurate erzielt werden, sodass die Härte im Material zunimmt. Die Implementierung von aminiernem Lignin führte zu keiner signifikanten Steigerung der Materialeigenschaften.

Das Ziel dieser Arbeit war es den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur, Schäumungskinetik, Volumengewicht, Ligninverteilung, Zellgeometrie und mechanischen Eigenschaften der resultierenden Materialien zu untersuchen und zu verstehen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeiten führen zu einem besseren Verständnis des Zusammenhangs zwischen molekularer Struktur und makroskopischen Eigenschaften von Polyurethan-Schaumstoffen bzw. Beschichtungen auf Lignin-Basis. Auf diese Weise ist es nun möglich Schaumstoffe und PU-Beschichtungen mit kontrollierbar makroskopischen Eigenschaften herzustellen. Durch diese Flexibilität und Einstellbarkeit der Eigenschaften können sich eine Vielzahl an Einsatzgebieten allein durch die Wahl der Modifikation des Lignins ergeben. Durch den Einsatz von Lignin in Polyurethansystemen besteht langfristig damit die Möglichkeit Teile der Komponenten, welche heute noch auf Erdöl basieren, zu ersetzen und durch nachwachsende Rohstoff zu ersetzen.

---

## 10. Experimentalteil

---

### 10.1. Verwendete Reagenzien, Lösemittel und Materialien

OC - Chemikalienausgabe Organische Chemie und Chemikalienausgabe Anorganische Chemie

Ammoniak (25%)	OC
Bromphenolblau	Grüssing GmbH
Calciumphosphat	Fisher Scientific
CDCl <sub>3</sub>	Sigma Aldrich
2-Chloro-4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-Dioxaphospholen	Sigma Aldrich
DABCO BL11	Evonik Industries AG
Desmodur CD-S	Covestro AG
Desmophen 10WF15	Covestro AG
Diammoniumhydrogenphosphat	Sigma Aldrich
Dibutylamin (2M in Toluol)	Bernd Kraft GmbH
Diethylentriamin	Alfa Aesar
N-N-Dimethylformamid	Sigma Aldrich
Ethylendiamin	Sigma Aldrich
Formaldehyd (35%)	OC
Harnsäure	Sigma Aldrich
Harnstoff	Sigma Aldrich
HCl (1M)	Grüssing GmbH
Hexamethylen-diisocyanat	Acros Organics
endo-N-Hydroxy-5-Norbornen-2,3-Dicarboxyimid	Sigma Aldrich
Isopropanol	OC
Kaliumchlorid	Grüssing
Kraft Lignin	UPM GmbH
Kaliumhydroxid (0,1 M)	Fisher Scientific UK
Kreatinin	Merck
Magnesiumcarbonat	Fisher Scientific
Methylen-diphenyl-diisocyanat	Acros Organics
Monoethylenglycol	Grüssing GmbH
NaOH (0,75M)	OC
Natriumcarbonat	OC
Natronlauge (0,2M)	OC
Organosolv Lignin	Chemicalpoint



---

Polycaprolacton (Mn≈530)	Sigma Aldrich
1,3-Propandiamin	Acros
Pyridin	Carl Roth
Salzsäure halbkonz.	OC
Salzsäure 1 M	Grüssing
TEDA L33E	Tosoh
Tetrahydrofuran	OC
Tetrahydrofuran (99.9%)	Acros Organics
Toluol	OC
Toluol-2,4-diisocyanat	Sigma Aldrich

## 10.2. Ligninmodifizierung

### 10.2.1. Isocyanat- modifiziertes Lignin

#### Allgemeines Protokoll für die Synthese von Isocyanat- modifizierten Ligninen

Die Synthese der Isocyanat- modifizierten Lignine erfolgte in Anlehnung an die Methode von Singh und Mitarbeitern<sup>[35]</sup>: Zu einem Diisocyanat (40 mmol) wird eine Lösung von Kraft-Lignin (10 g, 59 mmol OH-Gruppen) in THF (Tetrahydrofuran) über 15-20 Minuten bei 66 °C unter Argonatmosphäre tropfenweise zugesetzt. Nach 90-minütigem Rühren bei 66 °C wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und in 1,2 l Toluol ausgefällt. Das Produkt wird für 5 Minuten bei 4500 U/min zentrifugiert und der erhaltene Überstand abdekantiert. Das Produkt wird fünfmal mit Toluol gewaschen und 5 Minuten lang mit 4500 U/min zentrifugiert. Das Produkt wird fein gemörstert und bei 40 °C im Vakuum über Nacht getrocknet und unter Argonatmosphäre gelagert.

#### Synthese von Methyldiphenyldiisocyanat-funktionalisiertem Lignin (KL-MDI)

10 g (52 mmol OH, 1 eq) Kraft-Lignin werden in 150 ml trockenem THF gelöst und mit 75 g (77 mmol, 1,5 eq) Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) zu 6,23 g KL-MDI mit 1,06 mmol/g freien NCO-Gruppen umgesetzt. Elementaranalyse: C: 64,68 %, H: 4,98 %, N: 5,55 %.

#### Synthese von Toluol-2,4-diisocyanat-funktionalisiertem Lignin (KL-TDI)

20 g (105 mmol OH, 1 eq) Kraft-Lignin werden in 300 ml trockenem THF gelöst und mit 28 g (174 mmol, 1,5 eq) Toluol-2,4-diisocyanat-Diisocyanat (TDI) zu 12,05 g KL-TDI mit 1,14 mmol/g freien NCO-Gruppen umgesetzt. Elementaranalyse: C: 61,87 %, H: 5,26 %, N: 3,43 %.

---

### **Synthese von Hexamethylendiisocyanat-funktionalisiertem Lignin (KL-HDI)**

20,01 g (104,83 mmol OH, 1 eq) Kraft-Lignin werden in 300 ml trockenem THF gelöst und mit 27 g (161 mmol, 1,5 eq) Hexamethylendiisocyanat (HDI) zu 13,34 g KL-HDI mit 0,64 mmol/g freien NCO-Gruppen umgesetzt. Elementaranalyse: C: 61,58 %, H: 5,94 %, N: 2,55 %.

### **10.2.2. Aminierte Lignine**

20 g Kraft Lignin wird in 200 mL 0,2 M Natronlauge gelöst um anschließend über einen Tropftrichter eine 25,5 mL (240 mmol) 35 %ige Formaldehydlösung zuzutropfen. Die Reaktionslösung wird für 18 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in Isopropanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wird für 5 Minuten bei 4500 U/min zentrifugiert und der erhaltene Überstand abdekantiert. Das Produkt wird zweimal mit Isopropanol gewaschen und 5 Minuten lang mit 4500 U/min zentrifugiert.

### **Synthese von Ammoniak aminiertes Lignin (KL-NH<sub>3</sub>)**

20 g Kraft-Lignin wird in 200 ml 0,2 M Natronlauge gelöst und mit 38,7 mL (310 mmol) Ammoniak (25 %) zu 20,45 g KL-NH<sub>3</sub> umgesetzt. Elementaranalyse: C: 61,58 %, H: 5,94 %, N: 2,55 %.

### **Synthese von Diethylentriamin aminiertes Lignin (KL-DETA)**

20 g Kraft-Lignin wird in 200 ml 0,2 M Natronlauge gelöst und mit 31,98 g (33,6 mL, 310 mmol) Diethylentriamin zu 22,87 g KL-DETA umgesetzt. Elementaranalyse: C: 61,58 %, H: 5,94 %, N: 2,55 %.

### **Synthese von 1,3-Propandiamin aminiertes Lignin (KL-PDA)**

20 g Kraft-Lignin wird in 200 ml 0,2 M Natronlauge gelöst und mit 22,97 g (26,1 mL, 310 mmol) 1,3-Propandiamin zu 19,33 g KL-NH<sub>3</sub> umgesetzt. Elementaranalyse: C: 61,58 %, H: 5,94 %, N: 2,55 %.

### **10.2.3. Hydroxymethylierte Lignine**

#### **Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration**

10 g Lignin werden in 100 ml 0,75 M NaOH-Lösung gelöst und mit 3 g (respektive 5 g) Formaldehyd versetzt. Die Reaktionslösung wird anschließend 120 Minuten bei 90 °C gerührt. Die Lösung wird anschließend aus halbkonzentrierter Salzsäure gefällt. Der erhaltene Feststoff wird für 5 Minuten bei 4500 U/min zentrifugiert und der erhaltene Überstand abdekantiert.

---

Das Produkt wird mit Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### **Abhängigkeit von der Temperatur**

10 g Lignin werden in 100 ml 0,75 M NaOH-Lösung gelöst und mit 5 g Formaldehyd versetzt. Der Reaktionsansatz wird anschließend 120 Minuten bei 40 °C (respektive 90 °C) gerührt. Die Lösung wird anschließend aus halbkonzentrierter Salzsäure gefällt. Der erhaltene Feststoff wird für 5 Minuten bei 4500 U/min zentrifugiert und der erhaltene Überstand abdekantiert. Das Produkt wird mit Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### **Abhängigkeit von der Zeit**

10 g Lignin werden in 100 ml 0,75 M NaOH-Lösung gelöst und mit 5 g Formaldehyd versetzt. Der Reaktionsansatz wird anschließend bei 90 °C gerührt und nach definierten Zeitintervallen (60 Min, 120 Min, 180 Min, 360 Min) werden Proben von 25 ml Volumen entnommen. Die entnommenen Proben werden anschließend aus halbkonzentrierter Salzsäure gefällt. Die erhaltenen Feststoffe werden für 5 Minuten bei 4500 U/min zentrifugiert und der erhaltene Überstand abdekantiert. Die Produkte werden mit Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## **10.2.4. Charakterisierung der modifizierten Lignine**

### **Bestimmung des Isocyanatgehalts mittels Titration**

Der Isocyanatgehalt wurde mit potentiometrischer Titration nach DIN EN ISO 14896<sup>[97]</sup> bestimmt. Eine Probe von 3 g Isocyanat-modifiziertem Lignin wurden in 25 ml THF gelöst. Eine Reaktionslösung aus Dibutylamin/Isocyanatlösung (DBA, 2 M in Toluol) wurde hinzugefügt, nach 10-15 Minuten folgte die Zugabe von Isopropanol, um das Titrationsvolumen zu erhöhen. Die potentiometrische Titration wurde mit Salzsäure (1 M) durchgeführt, die das überschüssige (nicht reagierten) DBA bestimmt. Die Wendepunkte wurden mit Hilfe einer doppelten Boltzmann-Sigmoid-Passung in Origin Lab 8.6 bestimmt. Jede Probe wurde dreimal untersucht. Blindmessungen ohne Probe wurden mit Bromphenolblau als Indikator durchgeführt. Der Isocyanatgehalt %NCO wurde mit dem Volumen von HCl bei der Blindmessung  $V_{\text{Blank}}$ , dem Volumen von HCl bei der Lignin-NCO-Titration  $V_{\text{Lignin-NCO}}$  und  $m_{\text{Lignin-NCO}}$  dem Gewicht der Probe berechnet:

$$\%NCO = 4.2 \cdot \frac{V(\text{blank}) - V(\text{Lignin-NCO})}{m(\text{Lignin-NCO})} \quad (13)$$

---

Der Isocyanatgehalt  $y_{\text{NCO}}$  in mmol NCO pro g Probe wurde nach DIN EN ISO 14896 berechnet.<sup>[57]</sup>

$$y_{\text{NCO}} = \frac{\% \text{NCO}}{4.2} \quad (14)$$

Die Änderungsraten  $f_{\text{NCO}}$  können mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$f_{\text{NCO}} = \frac{y_{\text{NCO}}}{\text{Total-OH}} \cdot 100\% \quad (15)$$

### Bestimmung des Hydroxydgehalts mittels $^{31}\text{P}$ -NMR

Für die Phosphorylierung der Proben wurde eine bekannte Vorschrift verwendet. 25 mg der ofentrockenen Ligninprobe wird in einem Schnappdeckelglas in 150  $\mu\text{l}$  N,N-Dimethylformamid gelöst. Nach vollständigem Lösen der Probe, werden 200  $\mu\text{l}$  endo-N-Hydroxy-5-Norbornen-2,3-Dicarboxyimid (e-HNDI, 0,0005 mmol), gelöst in getrocknetem Pyridin/ $\text{CDCl}_3$  (1,6/1, v/v), sowie 50  $\mu\text{l}$   $\text{Cr}(\text{acac})_3$  Lösung (11,4 mg/ml) in getrocknetem Pyridin/ $\text{CDCl}_3$  (1,6/1, v/v) zugegeben. Anschließend werden 150  $\mu\text{l}$  des Phosphorylierungsreagenz 2-Chloro-4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-Dioxaphospholan tropfenweise und unter Rühren hinzugegeben. Abschließend werden 300  $\mu\text{l}$   $\text{CDCl}_3$  hinzugefügt. Die dunkelbraune Lösung wird anschließend in ein NMR-Röhrchen gefüllt und im  $^{31}\text{P}$ -NMR untersucht.

## 10.3. Untersuchungen zur Kinetik

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik der Präpolymere wird das funktionalisierte Lignin mit einem Polycaprolacton (PCL530) umgesetzt und der Reaktionsverlauf mittels FT-IR-ATR überwacht. Zu diesem Zweck wurde eine Mischung aus PCL (5,4 g, 10,18 mmol, 200 mg KOH/g), dem gewünschten Ligninpräpolymer (0,4 mmol) und THF (30 ml) bei 66 °C unter Argonatmosphäre gerührt.

## 10.4. Polyurethanschäume

### 10.4.1. Herstellung von PU- Schäumen mit Lignin

Die PU-Schäume werden aus zwei Hauptkomponenten hergestellt. Als Isocyanatkomponente wird das Methylen-diphenylisocyanat (MDI) Desmodur CD-S verwendet. Der Hauptbestandteil der Polyolkomponente ist Desmophen 10 WF 15. Die Zusammensetzung der Polyolkomponente ist in Tabelle 10-1 aufgeführt.

Tabelle 10-1: Zusammensetzung der Polyolkomponente zu Darstellung von PU-Schäumen.

Chemikalie	w /%
Desmophen 10 WF 15	88,557
Monoethylenglycol	8,955
TEDA L 33 E (gelöst in MEG)	0,995
demineralisiertes Wasser	0,995
DABCO BL 11	0,498

Sofern nicht anders erwähnt, werden die Schäume mit einer Kennzahl von 100, also einem Mol Hydroxygruppen pro Mol Isocyanatgruppen synthetisiert. Zunächst werden zwei Versuchsreihen mit jeweils zwölf Schäumen durchgeführt, bei denen Lignin in steigenden Gewichtsprozenten als Polyol verwendet wird. Als Reaktionsgefäß wird ein Polypropylen-Becher mit einem Volumen von 464 mL verwendet.

Zur Berechnung der Rezeptur der Schäume muss der NCO-Verbrauch von Lignin nach Gleichung (16) berechnet werden.

$$GT(MDI) = \frac{0,00075 \cdot OHZ \cdot GT(Lignin)}{NCO\text{-Gehalt von MDI}} \quad (16)$$

Die OH-Zahl beträgt wie in Gleichung 16. berechnet 292 mg KOH/g. Als Gewichtsteile von Lignin  $GT(Lignin)$  werden Werte von 5 bis 60 gewählt. Der NCO-Gehalt des MDI beträgt 0,295. Für  $GT(Lignin) = 5$  ergibt sich somit:

$$GT(MDI) = \frac{0,00075 \cdot 292 \text{ mg} \frac{KOH}{g} \cdot 5}{0,295} = 3,71 \quad (17)$$

Zur Umsetzung von 5 Gewichtsteilen Lignin werden 3,71 Gewichtsteile MDI benötigt. Zur Berechnung der gesamten Rezeptur werden die Gewichtsteile und MDI-Verbräuche aller Bestandteile der Polyolkomponente aufsummiert. Für das oben genannte Beispiel werden für 100 Gewichtsteile Polyolkomponente 69,2 Gewichtsteile MDI benötigt.

Die Zusammensetzungen der Reaktionsgemische sind in Tabelle 10-2 aufgelistet.

Tabelle 10-2: Zusammensetzung der Schäume mit zunehmendem Lignin-Gehalten.

<b>wt% Lignin</b>	<b>GT</b>	<b>m(Lignin)</b> /g	<b>m(Polyol)</b> /g	<b>m(MDI)</b> /g
0,00	0	0,00	35,53	24,47
2,80	5	1,68	33,78	24,54
5,33	10	3,20	32,20	24,59
7,65	15	4,59	30,76	24,65
9,77	20	5,86	29,45	24,69
11,70	25	7,02	28,24	24,74
13,50	30	8,10	27,13	24,78
15,15	35	9,09	26,10	24,81
16,68	40	10,01	25,15	24,85
18,10	45	10,86	24,26	24,88
19,43	50	11,66	23,43	24,91
20,67	55	12,40	22,66	24,94
21,83	60	13,10	21,94	24,96

Variante 1:

Zum Herstellen der Schäume wird Lignin zunächst mit der Polyolkomponente vermischt. Im Anschluss wird die MDI- Komponente zugegeben und die Reaktionsmischung für zehn Sekunden durch einen KPG-Rührer kräftig gerührt. Ab dem Beginn des Durchmischens wird die Zeit gemessen, die das Reaktionsgemisch benötigt, um mit der Schaumbildung zu starten, sowie die Zeit, die der Schaum benötigt, um vollständig aufzugehen.

Variante 2:

Es wird außerdem Lignin in der MDI- Komponente gelöst und danach die Polyolkomponente zugegeben. Auch hier wird für zehn Sekunden mit einem KPG-Rührer kräftig gerührt und die Zeiten ab Beginn des Rührens gemessen.

#### 10.4.2. Herstellung von PU- Schäume mit Isocyanat- modifiziertem Lignin

Variante 1:

Zum Herstellen der Schäume wird Isocyanat- modifiziertes Lignin zunächst mit der Polyolkomponente vermischt. Im Anschluss wird die MDI- Komponente zugegeben und die Reaktionsmischung für zehn Sekunden durch einen KPG-Rührer kräftig gerührt. Ab dem Beginn des Durchmischens wird die Zeit gemessen, die das Reaktionsgemisch benötigt, um mit der Schaumbildung zu starten, sowie die Zeit, die der Schaum benötigt, um vollständig aufzugehen.

Variante 2:

Es werden außerdem Schäume hergestellt bei denen das Lignin in der MDI- Komponente gelöst und danach die Polyolkomponente zugegeben. Die Reaktionsmischung für zehn Sekunden durch einen KPG-Rührer kräftig gerührt. Ab dem Beginn des Durchmischens wird die Zeit gemessen, die das Reaktionsgemisch benötigt, um mit der Schaumbildung zu starten, sowie die Zeit, die der Schaum benötigt, um vollständig aufzugehen.

Die genaue Zusammensetzung der Schäume sind in Tabelle 10-3 zu finden.

Tabelle 10-3: Zusammensetzung der Schäume mit zunehmendem Isocyanat- modifiziertem Lignin-Gehalten.

<b>wt% Lignin</b>	<b>GT</b>	<b>m(Lignin)</b> /g	<b>m(Polyol)</b> /g	<b>m(MDI)</b> /g
<b>0,00</b>	0	0,00	35,53	24,47
<b>1,98</b>	5	1,19	34,92	23,89
<b>3,88</b>	10	2,33	34,36	23,31
<b>5,70</b>	15	3,42	33,80	22,78

#### 10.4.3. Herstellung von PU- Schäumen mit aminiertem Lignin

Variante 1:

Zum Herstellen der Schäume wird aminiertes Lignin zu der Polyolkomponente gegeben und anschließend die MDI- Komponente. Die Reaktionsmischung wird für zehn Sekunden durch einen KPG-Rührer kräftig gerührt. Die Schaumzeiten werden gemessen, ab Beginn er Schaumbildung wird die Startzeit gemessen. Nach vollständigem Abbinden die Steigzeit.

Variante 2:

Bei Variante 2 wird das Lignin zunächst in der MDI- Komponente gelöst und im Anschluss die Polyolkomponente zugegeben. Die Reaktionsmischung wird zehn Sekunden mit Hilfe eines KPG-Rührers gerührt. Ab dem Beginn des Durchmischens wird die Startzeit gemessen, sowie die Steigzeit.

Die Zusammensetzung der Schäume mit zunehmendem Ligningehalt sind in Tabelle 10-4 zu finden.

Tabelle 10-4: Zusammensetzung der Schäume mit aminiertem Lignin mit zunehmendem Lignin-Gehalten.

wt% Lignin	GT	m(Lignin) /g	m(Polyol) /g	m(MDI) /g
0,00	0	0,00	35,53	24,47
2,80	5	1,68	33,78	24,54
5,33	10	3,20	32,20	24,59
7,65	15	4,59	30,76	24,65
9,77	20	5,86	29,45	24,69
13,50	30	8,10	27,13	24,78

#### 10.4.4. Herstellung von PU- Schäume mit hydroxymethyliertem Lignin

Die Herstellung der Schäume mit hydroxymethyliertem Lignin erfolgt analog zu den Schäumen mit unmodifiziertem Lignin. Das Lignin wird hier zuerst mit Isocyanatkomponente vermischt und anschließend die Polyolkomponente dazugegeben. Die Zusammensetzung der Schäume sind in der folgenden Tabelle 10-5 zu finden.

Tabelle 10-5: Zusammensetzung der Schäume mit hydroxymethyliertem Lignin mit zunehmendem Lignin-Gehalten.

wt% Lignin	GT	m(Lignin) /g	m(Polyol) /g	m(MDI) /g
2,80	5	1,68	32,73	25,65
5,33	10	3,20	30,33	26,65
7,65	15	4,59	28,27	27,51
9,77	20	5,86	26,47	28,27
11,70	25	7,02	24,88	28,93

#### 10.4.5. Herstellung von PU- Schäumen mit unterschiedlichen Reaktionszeiten

In einer weiteren Versuchsreihe werden Schäume mit einem Gehalt an nicht modifiziertem Lignin von 13,5 % hergestellt. Das Lignin wird mit MDI vermischt und für unterschiedliche Zeiträume zwischen einer viertel Stunde und 26 Stunden bei Raumtemperatur rühren gelassen, bevor durch Zugabe der Polyolkomponente und kräftigem Rühren mit einem KPG-Rührer der Schaum gebildet wird. Auch hier werden die Start- und Steigzeiten gemessen.



#### 10.4.6. Charakterisierung der Schäume

##### Bestimmung der Schaumzeiten

Bestimmung der Schaumzeiten werden zwei Zeiten bestimmt, zum einen die Startzeit und zum anderen die Steigzeit. Die Startzeit, ist die Zeit, welche der Schaum benötigt um mit dem Wachstum zu beginnen. Also sobald alle Komponenten zusammengegeben wurden und der Schaum dann mit der Schäumungsreaktion beginnt. Die Steigzeit ist die Zeit, die der Schaum benötigt um vollständig abzubinden. Also sobald die Schäumungsreaktion beendet ist. Die Zeiten werden mit einer Stoppuhr gemessen.

##### Dichtebestimmung

Die Dichte wird gravimetrisch bestimmt. Hierfür werden die Schäume jeweils auf eine Größe von 5x5x2,5 cm geschnitten und anschließend nach einer Lagerung für 24 Stunden in einem Normklimaraum mit einer Analysenwaage gewogen.

##### Extraktionen

Zur Bestimmung der chemischen Beständigkeit werden die Schäume in unterschiedlichen Lösemitteln für einen vorgegebenen Zeitraum extrahiert. Hierfür werden die Schäume in kleine Würfel mit einem Gewicht von etwa 0,4 g geschnitten und anschließend in den jeweiligen Lösemitteln für 2 Wochen extrahiert. Anschließend werden die Lösemittel abdekandiert und der Schaum vollständig getrocknet. Nach vollständiger Trocknung wird der Schaum erneut gewogen und somit die Menge an Material bestimmt, welche durch die Extraktion herausgelöst wurde. Als Lösemittel wird zum einen THF verwendet, aber auch Wasser und künstlich hergestellter Urin. Dieser synthetische Urin besteht aus folgenden Bestandteilen gelöst in Wasser:

Tabelle 10-6: Bestandteile und Konzentrationen von synthetisch hergestelltem Urin.

Bestandteil	Konzentration/ g/L
Harnstoff	3,33
Kreatinin	0,16
Harnsäure	0,05
Kaliumchlorid	1,00
Magnesiumsulfat	0,17
Calciumphosphat	0,02
Natriumcarbonat	0,16
Diammoniumhydrogenphosphat	0,08

## Druckversuche

Die Messungen an Prüfkörpern wurden nach DIN EN ISO 3386-1 durchgeführt.

Die Proben wurden in Stücke von etwa 25×50×50 mm geschnitten und zwischen einer Auflagefläche und einer Druckplatte mit einer gleichmäßigen relativen vertikalen Belastungsrate von 100 mm/min komprimiert. Die Probenkörper werden durch zwei Druckplatten zu 70 % ihrer Höhe zusammengepresst und im Anschluss entspannt. Dieser Zyklus wird vier Mal wiederholt.

## 10.5. Polyurethanbeschichtungen

Die Prüfkörper werden mit dem 2-Komponentensystems *MC-PU-Lignin* der Firma MC Bauchemie hergestellt. Für die Referenz-Prüfkörper werden die Komponenten A und B in einem Verhältnis von 8:3,12 mit einem KPG-Rührer vermischt. Das Gemisch wird anschließend händisch in Silikonformen gefüllt und glattgestrichen. Die Analysen werden nach sieben Tagen der Aushärtung bei Raumtemperatur durchgeführt.

Um die Prüfkörper mit Lignin herzustellen wird ein analoges Verfahren gewählt. Das Lignin wird dabei je nach Verfahren zuerst zu Komponente A oder B hinzugegeben mittels KPG-Rührer vermischt und nach Zugabe der anderen Komponente erneut vermischt. Die Prüfkörper werden anschließend ebenfalls in Silikonformen gefüllt.

In den folgenden Tabellen sind die entsprechenden Massen der Einwaagen der einzelnen Komponente zu finden.

Tabelle 10-7: Verwendete Edukte für die Prüfkörper mit Lignin in Polyol bzw. Isocyanat.

wt% Lignin	m(Lignin) /g	m(pOH) /g	m(pNCO) /g
5	0,56	7,96	3,12
10	1,11	7,92	3,12
15	1,67	7,87	3,12
20	2,22	7,83	3,12
25	2,78	7,79	3,12
30	3,34	7,75	3,12
35	3,89	7,71	3,12
40	4,45	7,66	3,12
45	5,00	7,62	3,12
50	5,56	7,57	3,12

### 10.5.1. Prüfkörper aus Isocyanat- modifiziertem Lignin

Die Herstellung der Prüfkörper mit Isocyanat- modifiziertem Lignin erfolgt analog zu der Herstellung der Prüfkörper mit unmodifiziertem Lignin. Die eingesetzten Massen der einzelnen Komponenten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Die Gewichtsprocente Lignin beziehen sich auf unmodifiziertes Lignin.

Tabelle 10-8: Verwendete Edukte für die Prüfkörper mit Isocyanat- modifiziertes Lignin in Polyol bzw. Isocyanat.

wt% Lignin	m(NCO-Lignin)	m(pOH)	m(pNCO)
	/g	/g	/g
5	0,57	7,96	3,12
10	1,15	7,92	3,12
15	1,72	7,87	3,12
20	2,29	7,83	3,12

### 10.5.2. Prüfkörper aus aminiertem Lignin

Die Herstellung der Prüfkörper mit aminiertem Lignin erfolgt analog zu der Herstellung der Prüfkörper mit unmodifiziertem Lignin. Die eingesetzten Massen der einzelnen Komponenten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Die Gewichtsprocente Lignin beziehen sich auf unmodifiziertes Lignin.

Tabelle 10-9: Verwendete Edukte für die Prüfkörper mit aminiertem Lignin ersetzend in Polyol bzw. Isocyanat.

wt% Lignin	m(DETA-Lignin)	m(pOH)	m(pNCO)
	/g	/g	/g
5	0,67	7,96	3,12
10	1,35	7,92	3,12
15	2,02	7,87	3,12
20	2,70	7,83	3,12
25	3,37	7,79	3,12
30	4,04	7,75	3,12
35	4,72	7,71	3,12

### 10.5.3. Prüfkörper zur Untersuchung des Aushärteverhaltens

Für die Untersuchungen zum Aushärteverhalten werden Beschichtungen mit und ohne Lignin hergestellt und zu unterschiedlichen Zeiten der Aushärtung untersucht. Es werden Beschichtungen mit einem Ligningehalt von 20 wt% hergestellt, bei denen das Lignin zuerst in

---

die Isocyanatkomponente gegeben wird. Als Vergleichsmaterial werden außerdem Beschichtungen ohne Lignin hergestellt. Die Prüfkörper werden nach folgenden Aushärtungszeit untersucht: 1 d, 2 d, 5 d, 6 d, 7 d und 14 d.

#### **10.5.4. Prüfkörper zur Untersuchung zur Reaktionszeit**

Bei der Untersuchung von unterschiedlichen Reaktionszeiten von Lignin und der Isocyanatkomponente wird Lignin zunächst mit dieser Komponente vermischt und anschließend für einen vorgegebenen Zeitraum gerührt. Anschließend wird die Polyolkomponente dazugegeben und ausgehärtet. Es wird für die Beschichtungen ein Ligningehalt von 20 wt% verwendet. Die Reaktionszeiten betragen 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h und 5,5 h. Als Vergleich werden Prüfkörper mit einem Ligningehalt von 20wt% mit einer Reaktionszeit von 0 Minuten verwendet.

#### **10.5.5. Charakterisierung der Beschichtungen**

##### **Extraktionen**

Zur Bestimmung der chemischen Beständigkeit werden die Beschichtungen in THF für einen vorgegebenen Zeitraum extrahiert. Hierfür werden die Beschichtungen in kleine Stücke mit einem Gewicht von etwa 0,4 g geschnitten und anschließend in THF für 2 Wochen extrahiert. Anschließend werden die Lösemittel abdekantiert und vollständig getrocknet. Nach vollständiger Trocknung wird die Beschichtung erneut gewogen und somit die Menge an Material bestimmt, welche durch die Extraktion herausgelöst wurde.

##### **Zugversuche**

Die Zug- und 3-Punktbiegeversuche werden an der Zwick Roell Prüfmaschine bei Normklima (23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit) durchgeführt. Die Auswertung erfolgt mit der Prüfsoftware *testXpert®*. Pro Messung werden mindestens sechs Prüfkörper untersucht, außer in einzelnen Proben liegen Fehlstellen vor. Die Zugversuche werden entsprechend DIN EN ISO 527 durchgeführt. Die Prüfkörper werden ohne Vorkraft bei einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min bis zum Bruch gemessen. Die 3-Punkt-Biegeversuche werden entsprechend DIN EN ISO 178 bei einer Stützweite von 64 cm durchgeführt. Die Vorkraft beträgt hierbei 0,1 MPa, die Geschwindigkeit des Biegemoduls 2 mm/min und die Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min.

---

## 10.6. Geräte

### Klimatisierung der Proben

Für die Klimatisierung wurden alle Proben vor der Messung mindestens 2 Tage in einem Standardklimaraum (23 °C, 50% relative Luftfeuchtigkeit) gelagert.

### Zentrifugation

Die Zentrifugation wurde mit einer Thermo Scientific Hereaus Megafuge 8 Zentrifuge durchgeführt.

### Druckversuche

Es wurden Druckversuche an einer Zwick/Roell zwickiLine Z1.0 TN nach DIN EN ISO 3386-1 durchgeführt.<sup>[94]</sup> Die Software testXpert II wurde eingesetzt.

### Dichtebestimmung

Für die gravimetrische Dichtebestimmung wird eine Analysewaage des Typs CP64-OCE von Sartorius verwendet.

### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen werden mit einem DSC 1 Star<sup>e</sup> System von Mettler Toledo durchgeführt. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Aufheizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von -100 °C bis 150 °C durchgeführt.

### Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde an einem Elementar VarioEL III CHN mit TCD und Helium als Trägergas und Sauerstoff als Verbrennungsgas durchgeführt.

### Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen wurden an einem 1260 Infinity GPC/SEC-System von Agilent Technologies durchgeführt. Die verwendete Säule ist vom Typ MCX mit einer Säulengröße von 8-300 mm, einer Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$ , einer Porosität von 100-1000 Å und einem Molekulargewichtsbereich von 100-70k Da. Die Konzentration der Proben lag zwischen 1-3 mg/ml bei einer Flussrate von 1 ml/min. Es wurde ein UV- oder RID-Detektor verwendet. Wässriges NaOH (0,1 M) wurde als Eluent verwendet und die Kalibrierung wurde gegen Polystyrolsulfonat durchgeführt.

---

## IR-Spektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarot-(FT-IR)-Spektroskopie wurde an einem PerkinElmer Instruments Systems One FT-IR-Spektrometer durchgeführt, das mit einer universellen abgeschwächten Totalreflexionseinheit (UATR) gekoppelt ist. In der Regel werden pro Spektrum zehn Scans mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> zwischen 4 000 cm<sup>-1</sup> und 650 cm<sup>-1</sup> registriert. Es wurde die Software Spectrum Version 6.3.5.0177 Copyright® 2009 PerkinElmer Inc. verwendet.

## NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie wurde an einem Bruker AC300 (300 MHz) und DRX500 (500 MHz) Spektrometer bei 25 °C durchgeführt. Chemische Verschiebungen werden in  $\delta$  Einheiten, parts per million (ppm), dargestellt.

Protonensignale sind relativ zu Tetramethylsilan (TMS) mit  $\delta = 0$  ppm und werden mit Bezug auf Restprotonen in den deuterierten Lösungsmitteln (CHCl<sub>3</sub> = 7,26 ppm,) kalibriert. Zum Einsatz kam die Software MestReNova Version 11.0 (Mestrelab Research S.L.).

<sup>31</sup>P NMR wurde mit der Methode von Argyropoulos in DMF/CDCl<sub>3</sub> durchgeführt<sup>[95]</sup> Signale werden unter Bezugnahme auf phosphityliertes Endo-N-hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid ( $\delta = 151,9$  ppm) als interner Standard kalibriert.<sup>[96]</sup>

## Potentiometrische Titration

Die Messungen werden mit dem 905 Titrando von Metrohm und der dazugehörigen Software tiamo 2.3 durchgeführt. Die gewonnenen Daten werden mit der OriginPro 9.0.0.0 Software ausgewertet.

## Rasterelektronenmikroskop

Für die Rasterelektronenmikroskopie wurde ein FEI/Philips XL30 FEG (Philips, Amsterdam, Niederlande) mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV verwendet. Die REM-Proben wurden mit 10 nm Platin/Palladium (80%/ 20%) mit einem Sputter Coater 208 HR aus Cressington beschichtet.

## Rheometer

Das Rheometer ist ein *ARES* von der Firma *Rheometric Scientific*. Am Gerät können sowohl Messungen im Rotations-Modus, als auch im Oszillations-Modus durchgeführt werden

---

### **Thermogravimetrische Analyse**

Die TGA-Messungen wurden an einer TGA 1 von Mettler Toledo durchgeführt. Es wurde mit einer Aufheizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 600 °C gemessen. Zunächst werden die Proben während des Erwärmens in einer Stickstoffatmosphäre gehalten, nachdem sie weitere 60 Minuten lang bei 600 °C gemessen wurden, wird für weitere 60 Minuten eine Luftatmosphäre ausgewählt.

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

### Abkürzungen

CDCl <sub>3</sub>	Deuteriochloroform
DABCO BL11	Bis(2-dimethylaminoethyl) ether
DBA	Dibutylamin
DETA	Diethylentriamin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EAL	Ethylacetat-extrahiertes Lignin
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GT	Gewichtsteil
HDI	Hexamethylendiisocyanat
IPDI	Isophorondiisocyanat
IR	Infrarot
KL	Kraft-Lignin
KL-CH <sub>2</sub> OH	Hydroxymethyliertes Kraft-Lignin
KL-DETA	DETA-modifiziertes Kraft-Lignin
KL-HDI	HDI-modifiziertes Kraft-Lignin
KL-MDI	MDI-modifiziertes Kraft-Lignin
KL-NH <sub>3</sub>	Ammoniak-modifiziertes Kraft-Lignin
KL-PDA	PDA-modifiziertes Kraft-Lignin
KL-TDI	TDI-modifiziertes Kraft-Lignin
LAP	lignin-aminierteres Polyol
MALDI-TOF	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MDI	Methylendiphenylisocyanate
ML	Modelllignin
NaOH	Natriumhydroxid
OSL	Organosolv- Lignin
PCL	Polycaprolacton
PEG	Polyethylenglycol
PO	Polypropylen
ppm	Parts per million
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
R <sub>x</sub>	Rest
REM	Rasterelektronenmikroskop
RPU	PU-Hartschaum
t <sub>CR</sub>	Beginn eines Gelbildungsprozesses
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEDA	Triethylendiamin
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
T <sub>G</sub>	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse



---

THF	Tetrahydrofuran
t <sub>SG</sub>	Sol-/Gel-Übergangspunkt
t <sub>Start</sub>	Start des Schäumungsvorgangs
t <sub>Steig</sub>	Ende des Schäumungsvorgangs
wt%	Gewichtsprozent

### Formelzeichen

A'	Frequenzfaktor	
A <sub>0</sub>	Probenfläche	g/m <sup>2</sup>
A <sub>ML</sub>	Elektronenaffinität	eV
CV <sub>40</sub>	Druckspannungs-Verformungseigen- schaft bei 40% Verformung	N
E*	Elastizitätsmodul	MPa
F	Kraft/ Zugkraft	N
F <sub>40</sub>	Kraft bei 40% Verformung	N
f <sub>NCO</sub>	Änderungsrate	
G	Schubmodul	Pa
G'	Speichermodul	Pa
G''	Verlustmodul	Pa
h	Abstand/ Höhe	cm
I <sub>ML</sub>	Ionisationspotenzial	eV
ΔL	Längenänderung	cm
L <sub>0</sub>	Ausgangslänge	cm
M <sub>n</sub>	Zahlenmittleres Molekulargewicht	g/mol
OHZ	Hydroxylzahl	mgKOH/g
s	Auslenkung	cm
V	Volumen	m <sup>3</sup>
y <sub>NCO</sub>	Isocyanatgehalt	mmol/g
α(NCO)	Isocyanatgehalt	mmol/g
γ	Schwerdeformation	N/m
δ	Chemische Verschiebung	ppm
ε	Dehnung/Bruchdehnung	%
λ	Wellenlänge	nm; cm <sup>-1</sup>
ν	Streckschwingung	cm <sup>-1</sup>
σ	Spannung	N/m <sup>2</sup>
τ	Schubspannung	N/m <sup>2</sup>

---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau der Zellwand von Pflanzen: Die Cellulose-Fasern sind in eine Matrix aus Hemicellulose und Lignin eingespannt. (Abbildung entnommen aus [11], Copyright Erlaubnis durch den Verlag Elsevier) .....	3
Abbildung 2-2: Struktur der drei Monomer- Bausteine (Monolignole) des Lignins und ihre Struktur im eingebauten Lignin. (frei nach <sup>[1]</sup> ) .....	4
Abbildung 2-3: Beispielhafte Struktur vom Lignin und Verdeutlichung der im Material verwendeten chemischen Bindungen. (Abbildung entnommen aus [1], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Progress in Polymer Science) .....	5
Abbildung 2-4: Verschiedene Extraktionsprozesse zur Separation von Lignin und die entsprechenden technischen Verfahren. (frei nach <sup>[1]</sup> ) .....	7
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Sulfataufschlusses. <sup>[26]</sup> .....	8
Abbildung 2-6: Wertschöpfungskette und Anwendungsmöglichkeiten von Lignin.....	9
Abbildung 2-7: Dreidimensionale Darstellung der Absorption im Verhältnis zur Wellenzahl zur Zeit für den Bereich 1500-4000 cm <sup>-1</sup> . Es werden die ungefähren Zuordnungen der wichtigsten Bänder aufgezeigt. (Abbildung entnommen aus [43], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Elsevier) .....	12
Abbildung 2-8: Veranschaulichung des Prozesses und des Formationsmechanismus des oberflächenfunktionalisierten Polyurethan-Hartschaums (SFL-RPU) auf Ligninbasis. (Abbildung entnommen aus [88], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Polymers).....	23
Abbildung 2-9: Herstellung von Ligninbutyrat (a) und Ligninurethan (b) und FT-IR-Spektren von Lignin, Ligninurethan und Ligninbutyrat (c). (Abbildung entnommen aus [89], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Polymers) .....	24
Abbildung 2-10: REM-Aufnahmen der (A) frischen reinen PU- Folie, (B) gealterten reinen PU- Folie, (C) frischen PU- Folie mit aminiertem Lignin und (D) gealterten PU- Folie mit aminiertem Lignin nach den Zugprüfungen. (Abbildung entnommen aus [91], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Journal of Applied Polymer Science) .....	25
Abbildung 2-11: Optische Mikroskopie-Bilder von Polyurethanschäumen: (a) reiner PU- Schaum, (b) phenolisierter PU- Schaum auf Ligninbasis, (c) epoxidierter PU- Schaum auf Ligninbasis und (d) hydroxymethylierter PU-Schaum auf Ligninbasis. (Abbildung entnommen aus [93], Copyright-Erlaubnis durch den Verlag Polymers for Advanced Technologies) .....	27
Abbildung 3-1: Strukturen der eingesetzten Diisocyanate für die Ligninmodifikation. ....	29
Abbildung 3-2: Strukturen der eingesetzten Amine für die Ligninmodifikation mittels der Mannich- Reaktion. ....	30
Abbildung 3-3: Grafische Darstellung des strategischen Vorgehens der unterschiedlichen Modifikationen von Lignin.....	30
Abbildung 3-4: Bildliche Darstellung der Ermittlung der Struktur- Eigenschaftsbeziehungen von Lignin- basierten PU- Schäumen. ....	32
Abbildung 4-1: Beispielhafte Darstellung der Titrationskurve: Datenpunkte (schwarze Punkte) mit sigmoidalen <i>DoubleBoltzmann</i> -Fit (rote Linie) des pH-Werts in Abhängigkeit vom Volumen an Salzsäure (1 M) zur Bestimmung des NCO-Gehalts, wobei das Volumen am Wendepunkt V=17,2946 mL beträgt.....	34
Abbildung 4-2: <sup>31</sup> P-NMR Spektrum von unmodifiziertem Kraft- Lignin mit der entsprechenden Zuordnung der funktionellen Gruppen. ....	36
Abbildung 4-3: Zyklen der Druckspannungs-Verformungseigenschaftsmessung eines Polyurethanschaums mit 5,3 wt% unmodifiziertem Lignin. ....	37

Abbildung 4-4: Schematische Darstellung von Spannungs-Dehnungskurven für verschiedene Kunststoffverhalten. <sup>[102]</sup>	A: hart, spröde, B: zähelastisch, C: gummielastisch	39
Abbildung 4-5: Darstellung der Funktionsweise von Rotations- und Oszillationsmessungen bei einem Rheometer.		40
Abbildung 4-6: Zwei Platten-Modell mit der Fläche A, der Spaltweite h, der Scherkraft F, der Auslenkung s und dem Auslenkwinkel $\varphi$ .		40
Abbildung 4-7: Zeitabhängige Funktion von $G'$ und $G''$ einer gelbildenden oder aushärtenden Messprobe als halblogarithmische Darstellung. $t_{CR}$ stellt den Beginn der Gelbildung oder Aushärtung dar und $t_{SR}$ den Sol-/Gel-Übergang mit $G'=G''$ .		42
Abbildung 5-1: IR-Spektren des mit MDI modifizierten Kraft Lignins nach Zugabe A (MDI zu einer Ligninlösung tropfen) und Zugabe B (Ligninlösung zu MDI tropfen), als Referenzspektrum unmodifiziertes Kraft Lignin.		44
Abbildung 5-2: FT-IR Spektren von unmodifiziertem Kraft-Lignin (schwarz), Organosolv-Lignin (rot) und Ethylacetat-extrahierten Lignin (blau).		47
Abbildung 5-3: FT-IR Spektren von Kraft-Lignin (schwarz), Organosolv- Lignin (rot) und Ethylacetat extrahiertem Lignin nach der Modifizierung mit MDI nach Methode B.		49
Abbildung 5-4: Modifizierte Lignine mit Methyldiphenylisocyanate (MDI), Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und Hexamethyldiisocyanat (HDI).		51
Abbildung 5-5: FT-IR-Spektrum von funktionalisiertem Lignin nach der Reaktion mit MDI, TDI und HDI. Als Referenzspektrum unmodifiziertes Kraft Lignin.		52
Abbildung 5-6: Darstellung der experimentell gemessenen FTIR- Spektren über die Zeit während der Kinetikmessung von KL-MDI und PCL in THF mit Vergrößerung der NCO-Bande.		56
Abbildung 5-7: Kinetikmessung von KL-MDI mit PCL.		57
Abbildung 5-8: Kinetikmessung von KL-HDI mit PCL.		57
Abbildung 5-9: Modellverbindungen, die für DFT-Berechnungen verwendet werden.		58
Abbildung 5-10: Elektronenaffinitäten A und Ionisationspotenziale I für Modellverbindungen für ligninbasierte Präpolymere, die durch quantenmechanische Berechnungen (DFT) bestimmt werden.		59
Abbildung 5-11: Messkurven der TGA Messungen von Kraft Lignin und KL-MDI, KL-TDI und KL-HDI, gemessen von 25 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.		60
Abbildung 5-12: DSC Messung von KL-MDI, von 100°C bis 150°C unter Stickstoffatmosphäre.		61
Abbildung 5-13 Vermutete Strukturen der Produkte der Mannich-Reaktion von Lignin mit den verwendeten Aminen.		62
Abbildung 5-14: Reaktionsgleichung von Lignin mit Ammoniak zu einem Benzoxazin.		62
Abbildung 5-15: IR Spektren von Kraft Lignin und den aminierten Ligninen KL-NH <sub>3</sub> , KL-DETA und KL-PDA.		63
Abbildung 5-16: TGA-Messung von unmodifiziertem Kraft Lignin und animiertem KL-NH <sub>3</sub> , KL-DETA und KL-PDA, gemessen von 25 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.		67
Abbildung 5-17: Einfluss des Formaldehydüberschusses bei der Hydroxymethylierung von Lignin mit 3g (orange) bzw. 5g (rot) Formaldehyd, im Vergleich unmodifiziertes Lignin (schwarz).		69
Abbildung 5-18: Einfluss der Temperatur bei der Hydroxymethylierung von Lignin bei 40 °C (rot) und 90 °C (orange), im Vergleich unmodifiziertes Lignin (schwarz).		71

Abbildung 5-19: Einfluss der Reaktionszeit bei der Hydroxymethylierung von Lignin nach 60 Min (rot), 120 Min (grün), 180 Min (blau) und 360 Min (orange), zum Vergleich unmodifiziertes Lignin (schwarz). ....	72
Abbildung 6-1: Chemische Struktur von einigen Bestandteile der Polyolkomponente. ....	76
Abbildung 6-2: Zwei- Komponenten Polyurethanschaum. ....	78
Abbildung 6-3: Systematische Darstellung der zwei verschiedenen Synthesewegen für Lignin-basierte PU- Schäume. A: Lignin wird zunächst mit Polyol gemischt und dann mit Isocyanat gemischt. B: Lignin wird zunächst mit Isocyanat gemischt und dann Polyol dazu gegeben. ....	78
Abbildung 6-4: PU- Schäume mit 13,8 wt% Ligninanteil und unterschiedlichen Synthesewegen: Weg1 Lignin wird zunächst in die Isocyanatkomponente gegeben und anschließend die Polyolkomponente dazugegeben, Weg 2 genau andersherum. ....	79
Abbildung 6-5: Mikroskopaufnahmen von links: Lignin in der Polyolkomponente gelöst, rechts: Lignin in der Isocyanatkomponente gelöst.....	79
Abbildung 6-6: PU- Schäume mit steigendem Ligninanteil mit Lignin in der Polyolkomponente. ....	80
Abbildung 6-7: PU- Schäume mit steigendem Ligninanteil mit Lignin in der Isocyanatkomponente.....	81
Abbildung 6-8: Schaumzeiten mit steigendem Ligningehalt für Lignin in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente, links: Startzeiten, rechts: Steigzeiten; als Referenz die Zeiten eines PU Schaums ohne Lignin . Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von $\pm 1s$ angenommen. ....	82
Abbildung 6-9: Zeitlicher Verlauf der Schaumreaktion mit zunehmender Zeit von einem Schaum ohne Lignin und von Schäumen mit einem Ligningehalt von 5 wt% und 14 wt%. ....	83
Abbildung 6-10: Ergebnisse der Rheometermessung von Lignin mit der Isocyanatkomponente bei Raumtemperatur über 8 Tage, bei konstanter Kreisfrequenz und konstanter Deformation. ....	85
Abbildung 6-11: Rheometermessung von Lignin mit der Isocyanatkomponente bei einer Temperatur von 35 °C über 8 Tage, bei konstanter Kreisfrequenz und konstanter Deformation. ....	86
Abbildung 6-12: Abbildungen der Schäume zur Untersuchung des Präpolymers mit steigender Reaktionszeit.....	87
Abbildung 6-13: Darstellung der Dichte von Schäumen mit Lignin in der Polyolkomponente und der Isocyanatkomponente mit zunehmendem Ligninanteil. ....	89
Abbildung 6-14: Schematische Darstellung der Polyaddition von funktionalisierten Lignin, MDI und Polyol zu Herstellung eines PU-Schaums. ....	89
Abbildung 6-15: Darstellung zwei hergestellter PU-Schäume mit 1,98 wt% MDI-funktionalisierten Lignin nach Variante 1 (links, Lignin-MDI in Isocyanat) und Variante 2 (rechts, Lignin-MDI in Polyol). ....	90
Abbildung 6-16: Darstellung der PU-Schäume mit 1,98 wt% funktionalisierten Lignin-MDI (links), 3,88 wt% funktionalisierten Lignin-MDI (Mitte) und 5,70 wt% NCO-funktionalisierten Lignin-MDI (rechts). ....	91
Abbildung 6-17: PU-Schäume mit unterschiedlichen NCO-funktionalisierten Ligninen mit Gewichtsanteilen von je 5,70 wt%. Von links nach rechts: MDI-funktionalisiertes Lignin, TDI- funktionalisiertes Lignin und HDI-funktionalisiertes Lignin. ....	92
Abbildung 6-18: Graphische Darstellung der gemessenen Schaumzeiten mit Isocyanat-funktionalisierten Ligninen im Vergleich zu unmodifiziertem Lignin und einem Schaum	

ohne Lignin. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von $\pm 1s$ angenommen.....	93
Abbildung 6-19: Dichtemessungen des Referenzschaums, des Schaums mit unmodifiziertem Lignin und der unterschiedlichen Isocyanat- modifizierten Schäume.....	94
Abbildung 6-20: Unterschied von Schäumen mit 2,80 wt% DETA modifiziertem Lignin in der Isocyanatkomponente (links) und in der Polyolkomponente (rechts). ....	95
Abbildung 6-21: Schäume mit zunehmendem Ligningehalt mit DETA-modifiziertem Lignin. ..	96
Abbildung 6-22: Schäume mit DETA-, PDA- und $NH_3$ - modifizierten Lignin mit einem Ligningehalt von 5,33 wt%. ....	97
Abbildung 6-23: Dichten der Schäume mit aminiertem Lignin sowie des Referenzschaums ohne Lignin und mit unmodifiziertem Lignin. ....	99
Abbildung 6-24: PU- Schäume mit steigendem Gehalt an hydroxymethyliertem Lignin. ....	100
Abbildung 6-25: Gemessene Dichten der Schäume mit hydroxymethyliertem Lignin mit steigendem Ligninanteil und als Referenz ohne Lignin. ....	101
Abbildung 7-1: Extrakte der PU- Schäume nach der Extraktion mit verschiedenen Anteilen an unmodifiziertem Lignin.....	103
Abbildung 7-2: Absolute und relative Massenverluste von PU Schäumen mit zunehmendem Ligningehalt nach der Extraktion in THF.....	104
Abbildung 7-3: Absolute Massenverluste nach der Extraktion in Wasser von PU- Schäumen mit steigendem Ligningehalt mit unmodifiziertem Lignin.....	105
Abbildung 7-4: Absolute Massenverluste nach der Extraktion in synthetischem Urin von PU- Schäumen mit steigendem Ligningehalt mit unmodifiziertem Lignin. ....	106
Abbildung 7-5: IR-Referenzmessung von reinem Lignin und dem Extrakt nach der Extraktion des Schaums mit Lignin.....	107
Abbildung 7-6: REM Aufnahme eines PU-Schaum ohne Lignin mit eingezeichneter Wachstumsrichtung.....	109
Abbildung 7-7: REM Bilder von PU-Schäumen mit steigendem Ligningehalt mit eingezeichneter Wachstumsrichtung.....	110
Abbildung 7-8: Porengrößen von PU-Schäumen mit steigendem Ligningehalt. ....	111
Abbildung 7-9: REM-Aufnahmen von PU-Schäumen mit Isocyanat-funktionalisiertem Lignin mit einem Gewichtsanteil von 5,7 wt%, oben links: KL-MDI, oben rechts: KL-TDI, unten: KL-HDI.....	112
Abbildung 7-10: Porengrößen von PU-Schäumen mit Isocyanat- funktionalisiertem Lignin mit einem Gewichtsanteil von 5,7 wt%. ....	113
Abbildung 7-11: REM-Aufnahmen von PU-Schäumen mit aminiertem Lignin mit einem Gewichtsanteil von 5,4 wt%, von oben links: KL- $NH_3$ , oben rechts: KL-DETA, unten: KL-PDA.....	114
Abbildung 7-12: Porengrößen von PU-Schäumen mit aminiertem Lignin mit einem Gewichtsanteil von 5,4 wt%. ....	114
Abbildung 7-13: REM-Aufnahme von PU-Schaum mit hydroxymethyliertem Lignin mit einem Gewichtsanteil von 5,4 wt%. ....	116
Abbildung 7-14: $CV_{40}$ -Werte für PU-Schäume mit steigendem Ligningehalt.....	116
Abbildung 7-15: Hysteresen des ersten Zyklus der $CV_{40}$ -Messungen der Schäume mit 0 wt%, 9,9 wt% und 20,2 wt% Lignin. ....	117
Abbildung 7-16: Erste Kompressionskurven von Schaumstoffen auf Basis von Isocyanat-modifiziertem Lignin sowie die reine Schaumstoffrezeptur: oben links: Reiner Schaum, oben rechts: Schaum auf KL-MDI-Basis, unten links: Schaum auf KL-TDI-Basis, unten rechts:	

Schaum auf KL-HDI-Basis. Der Elastizitätsmodul des tatsächlichen elastischen Bereichs wird als gestrichelte Linien dargestellt. ....	118
Abbildung 7-17: CV <sub>40</sub> -Werte der verschiedenen Isocyanat- modifizierten Schäume im Vergleich zur Dichte.....	119
Abbildung 7-18: Thermogravimetrische Messungen von PU- Schäumen mit zunehmendem, unmodifiziertem Lignin unter Stickstoffatmosphäre. ....	121
Abbildung 7-19: Glastemperatur gemessen mittels DSC von PU- Schäumen mit zunehmenden Ligninanteil unmodifizierten Lignins. ....	124
Abbildung 8-1: Verwendete Prüfkörper-Geometrien für Zugversuch (oben) und 3-Punkt-Biegemessung (unten).....	129
Abbildung 8-2: Fotoaufnahmen zweier prismatischer Prüfkörper mit Lignin (oben) und ohne Lignin (unten). ....	129
Abbildung 8-3: Gegenüberstellung der E-Module für prismatische Prüfkörper (links) und der Block-Prüfkörper (rechts) mit Lignin in der Polyolkomponente. ....	129
Abbildung 8-4: Die im Zugversuch gemessene Bruchdehnung $\varepsilon_B$ der prismatischen Prüfkörper (links) und der Block-Prüfkörper (rechts) mit Lignin in der Polyolkomponente in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten Lignin. ....	131
Abbildung 8-5: Die maximale Zugkraft $F$ im Zugversuch in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten Lignin für die prismatischen Prüfkörper (links) und die Block-Prüfkörper (rechts) mit Lignin in der Polyolkomponente. ....	131
Abbildung 8-6: Gegenüberstellung der E-Module für die prismatischen Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente. ....	133
Abbildung 8-7: Die im Zugversuch gemessene Bruchdehnung $\varepsilon_B$ der Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten Lignin. ....	134
Abbildung 8-8: Die maximale Zugkraft $F$ in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten Lignin für die Prüfkörper mit Lignin in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente. ....	135
Abbildung 8-9: 3-Punkt-Biegeversuch: Der Biegemodul $E_f$ in Abhängigkeit des Ligningehalts für Lignin in die Polyol- und Isocyanatkomponente. ....	136
Abbildung 8-10: Thermogravimetrische Messungen von PU- Beschichtungen mit zunehmendem, unmodifiziertem Lignin unter Stickstoffatmosphäre und zusätzlich eine Referenzmessung ohne Lignin. ....	137
Abbildung 8-11: Darstellung des E-Moduls für die Prüfkörper 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente in Abhängigkeit von der Reaktionszeit des Lignins. ....	140
Abbildung 8-12: Die maximale Zugkraft $F$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für die Prüfkörper mit 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente.....	141
Abbildung 8-13: Darstellung der Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der Prüfkörper mit 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente.....	141
Abbildung 8-14: Größenvergleich der Prüfkörper vor und nach der Extraktion. ....	143
Abbildung 8-15: Darstellung der Massenänderung in Bezug auf die ursprüngliche Masse in Abhängigkeit von dem Ligningehalt für die Lignin-Prüfkörper und die Referenz. ....	144
Abbildung 8-16: FT-IR-Spektren der Extrakte aus den Prüfkörpern mit Einbau von 20 wt% Lignin, sowie als Vergleich das Spektrum von Lignin. ....	145
Abbildung 8-17: FT-IR-Spektren der Prüfkörper mit Einbau von 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente nach unterschiedlichen Aushärtungszeiten.....	147
Abbildung 8-18: FT-IR-Spektren der Referenz-Prüfkörper nach unterschiedlichen Aushärtungszeiten. ....	148

Abbildung 8-19: Auftragung des E-Moduls in Abhängigkeit vom Ligningehalt KL-MDI. ....	150
Abbildung 8-20: Auftragung der Bruchdehnung in Abhängigkeit von dem Ligningehalt des KL-MDI.....	150
Abbildung 8-21: Darstellung des Biegemoduls in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten an Lignin für die Prüfkörper KL-MDI, nicht modifiziertem Lignin, sowie einer Referenz ohne Lignin. ....	151
Abbildung 8-22: Darstellung des E-Moduls in Verbindung mit steigendem Ligningehalt für die Prüfkörper aus KL-DETA, Lignin, sowie einer Referenz ohne Lignin. ....	153
Abbildung 8-23: Darstellung der Bruchdehnung in Abhängigkeit von den Gewichtsprozent Lignin für die Prüfkörper aus KL-DETA, Lignin und der Referenz ohne Lignin. ....	154
Abbildung 8-24: Darstellung des Biegemoduls in Zusammenhang mit den Gewichtsprozenten Lignin für die Prüfkörper aus KL-DETA, Lignin und einer Referenz ohne Lignin.....	155
Abbildung 8-25: Vergleich der E-Module von Beschichtungen mit keinem Lignin, unmodifiziertem Lignin, KL-MDI und KL-DETA, jeweils in der Polyolkomponente. ....	157
Abbildung 8-26: Vergleich der Bruchdehnungen von Beschichtungen mit keinem Lignin, unmodifiziertem Lignin, KL-MDI und KL-DETA, jeweils in der Polyolkomponente. ....	158
Abbildung 8-27: Vergleich der mittels TGA ermittelten Massenverluste von Beschichtungen mit keinem Lignin, unmodifiziertem Lignin, KL-MDI und KL-DETA, jeweils in der Polyolkomponente. ....	159
Abbildung 8-28: Vergleich der mittels TGA ermittelten maximalen Zersetzungstemperatur von Beschichtungen mit keinem Lignin, unmodifiziertem Lignin, KL-MDI und KL-DETA, jeweils in der Polyolkomponente. ....	160

---

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 4-1: Bestimmung der Volumina der Blindprobe (Probe ohne Lignin) und deren Mittelwert. ....	35
Tabelle 5-1: Vergleich und Zuordnung der Absorptionsbanden von unmodifiziertem Lignin und MDI-funktionalisiertem Lignin. <sup>[104]</sup> .....	45
Tabelle 5-2: Isocyanatgehalt nach Modifizierung durch Methode A und B, ermittelt durch Titration. ....	46
Tabelle 5-3: Vergleich und Zuordnung der Absorptionsbanden von Kraft-Lignin (KL), Organosolv-Lignin (OSL) und Ethylacetat-extrahierten Lignin (EAL) und ihre Schwingungstypen und Zurordnung. <sup>[104]</sup> .....	48
Tabelle 5-4: Vergleich und Zuordnung der Absorptionsbanden der mit MDI funktionalisierten unterschiedlichen Ligninarten. <sup>[104]</sup> .....	50
Tabelle 5-5: Isocyanatgehalt von Kraft- Lignin (KL-MDI), Organosolv- Lignin (OSL-MDI) und Ethylacetat extrahiertes Lignin (EAL-MDI) nach der Modifizierung mit MDI. ....	50
Tabelle 5-6: Zuordnung und Unterschiede der Absorptionsbanden von nicht modifiziertem Kraft-Lignin, sowie von MDI-, TDI- und HDI-funktionalisiertem Kraft-Lignin. <sup>[104]</sup> .....	53
Tabelle 5-7: Isocyanatgehalte des modifizierten Kraft- Lignins mit MDI, TDI und HDI durch Titration und Elementaranalyse bestimmt.....	54
Tabelle 5-8: Massenverluste und maximale Zersetzungstemperaturen der TGA Messungen von Kraft Lignin, KL-MDI, KL-TDI und KL-HDI.....	60
Tabelle 5-9: Glaskemperaturen von unmodifiziertem Kraft Lignin und den modifizierten Ligninen KL-MDI, KL-TDI und KL-HDI.....	61

Tabelle 5-10: Vergleich und Zuordnung der Adsorptionsbanden für Kraft Lignin, KL-NH <sub>3</sub> , KL-DETA und KL-PDA. <sup>[104]</sup> .....	64
Tabelle 5-11: Ergebnisse der Elementaranalyse und dem daraus resultierenden Amingehalt von Kraft Lignin, KL-NH <sub>3</sub> , KL-DETA und KL-PDA. ....	65
Tabelle 5-12: Massenverlust und maximale Zersetzungstemperatur mittels der TGA-Messung von Kraft Lignin und animiertem KL-NH <sub>3</sub> , KL-DETA und KL-PDA. ....	67
Tabelle 5-13: Glastemperaturen mittels der DSC-Messung von Kraft Lignin und animiertem KL-NH <sub>3</sub> , KL-DETA und KL-PDA. ....	68
Tabelle 5-14: OH-Zahlen von ausgewählten Proben, mit Hilfe des <sup>31</sup> P-NMRs bestimmt. ....	73
Tabelle 5-15: Ergebnisse der TGA-Messung der hydroxymethylierten Lignine gemessen von 25 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min. ....	74
Tabelle 5-16: Glastemperaturen der hydroxymethylierten Lignine und Kraft-Lignin. ....	75
Tabelle 6-1: Gemessene Start- und Steigzeiten (t <sub>Start</sub> und t <sub>Steig</sub> ) der Schäume mit unterschiedlichem Ligninanteil. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von ±1s angenommen. ....	81
Tabelle 6-2: Gemessene Start- und Steigzeiten der Schäume zur Untersuchung des Lignin-Isocyanat-Präpolymers. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von ±1s angenommen. ....	87
Tabelle 6-3: Schaumzeiten des PU-Schaums mit 1,98 wt% NCO-funktionalisierten Lignin nach Variante 1 (KL-MDI in Isocyanat) und Variante 2 (KL-MDI in Polyol). Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von ±1s angenommen. ....	90
Tabelle 6-4: Schaumzeiten der PU-Schäume mit 1,98 wt%, 3,88 wt% und 5,70 wt% MDI-funktionalisierten Lignin. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von ±1s angenommen. ....	91
Tabelle 6-5: Schaumzeiten der PU-Schäume, mit einem Ligninanteil von 5,70 wt% mit Isocyanat-funktionalisiertem Lignin, als Referenz die Zeiten eines Schaums mit unmodifiziertem Lignin und ohne Lignin. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von ±1s angenommen. ....	92
Tabelle 6-6: Schaumzeiten von Schäumen mit 2,80 wt% DETA modifiziertem Lignin in der Isocyanatkomponente und in der Polyolkomponente. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von ±1s angenommen. ....	96
Tabelle 6-7: Gemessene Start- und Steigzeiten der Schäume mit zunehmendem Gehalt an DETA-modifiziertem Lignin. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von ±1s angenommen. ....	97
Tabelle 6-8: Start- und Steigzeiten der Schäume mit DETA-, PDA- und NH <sub>3</sub> - modifizierten Lignin mit einem Ligningehalt von 5,33 wt%. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von ±1s angenommen. ....	98
Tabelle 6-9: Schaumzeiten der Schäume mit steigendem Gehalt an hydroxymethyliertem Lignin und als Referenz ohne Lignin. Die Zeiten werden per Hand bestimmt, daher wird ein Fehler von ±1s angenommen. ....	100
Tabelle 6-10: Übersicht der Schäume. ....	102
Tabelle 7-1: Massenverluste nach Extraktion in THF, Wasser und synthetischem Urin von PU Schäumen mit je 5,3 wt% Isocyanat- modifiziertem (KL-MDI, KL-TDI, KL-HDI), animiertem (KL-DETA, KL-PDA, KL-NH <sub>3</sub> ) und hydroxymethyliertem (KL-CH <sub>2</sub> OH) Lignin. ....	108
Tabelle 7-2: Übersicht über CV <sub>40</sub> -Werte von PU-Schäumen mit verschieden modifizierten Ligninen. ....	120
Tabelle 7-3: Massenverlust und Zersetzungstemperaturen gemessen durch TGA von PU-Schäumen mit zunehmendem, unmodifiziertem Lignin unter Stickstoffatmosphäre. ....	122



Tabelle 7-4: Massenverlust und Zersetzungstemperaturen gemessen durch TGA von PU-Schäumen mit verschiedenen modifizierten Ligninen unter Stickstoffatmosphäre. ....	123
Tabelle 7-5: Glastemperaturen von PU-Schäumen mit verschiedenen modifizierten Ligninen. ....	124
Tabelle 7-6: Übersicht der Schaumeigenschaften. ....	126
Tabelle 8-1: Die Hydroxylzahl (OHZ) der beiden Komponenten. ....	128
Tabelle 8-2: Massenverluste und maximale Zersetzungstemperaturen der Beschichtungen von Lignin in der Polyolkomponente und als Vergleich eine Referenzmessung, Messungen unter Stickstoff. ....	138
Tabelle 8-3: Massenverluste und maximale Zersetzungstemperaturen der Beschichtungen von Lignin in der Isocyanatkomponente und als Vergleich eine Referenzmessung, Messungen unter Stickstoff. ....	139
Tabelle 8-4: Glasübergangstemperatur des Referenz-Prüfkörpers. ....	142
Tabelle 8-5: Der Einfluss auf die Glastemperatur der Prüfkörper mit 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. ....	142
Tabelle 8-6: Zuordnung der Absorptionsbanden für die FT-IR Spektren der Extrakte den Prüfkörpern mit Einbau von 20 wt% Lignin, sowie von Lignin. <sup>[104]</sup> ....	145
Tabelle 8-7: Zuordnung der Absorptionsbanden für die Prüfkörper mit Einbau von 20 wt% Lignin in der Isocyanatkomponente und Referenz. <sup>[104]</sup> ....	148
Tabelle 8-8: Massenverluste und maximale Zersetzungstemperaturen der Beschichtungen von KL-MDI in der Polyol- und in der Isocyanatkomponente, zum Vergleich eine Referenzmessung, Messungen unter Stickstoff. ....	152
Tabelle 8-9: Massenverluste und maximale Zersetzungstemperaturen der Beschichtungen von KL-DETA in der Polyol- und in der Isocyanatkomponente, zum Vergleich eine Referenzmessung, Messungen unter Stickstoff. ....	156
Tabelle 10-1: Zusammensetzung der Polyolkomponente zu Darstellung von PU-Schäumen. ....	170
Tabelle 10-2: Zusammensetzung der Schäume mit zunehmendem Lignin-Gehalten. ....	171
Tabelle 10-3: Zusammensetzung der Schäume mit zunehmendem Isocyanat- modifiziertem Lignin-Gehalten. ....	172
Tabelle 10-4: Zusammensetzung der Schäume mit aminierte Lignin mit zunehmendem Lignin-Gehalten. ....	173
Tabelle 10-5: Zusammensetzung der Schäume mit hydroxymethyliertem Lignin mit zunehmendem Lignin-Gehalten. ....	173
Tabelle 10-6: Bestandteile und Konzentrationen von synthetisch hergestelltem Urin. ....	174
Tabelle 10-7: Verwendete Edukte für die Prüfkörper mit Lignin in Polyol bzw. Isocyanat. ....	175
Tabelle 10-8: Verwendete Edukte für die Prüfkörper mit Isocyanat- modifiziertes Lignin in Polyol bzw. Isocyanat. ....	176
Tabelle 10-9: Verwendete Edukte für die Prüfkörper mit aminierte Lignin ersetzend in Polyol bzw. Isocyanat. ....	176

---

## Schemaverzeichnis

---

Schema 2-1: Enzymatische Radikalbildungsreaktion der Monolignole, wobei für X=Y=H Cumarylalkohol, X=OCH <sub>3</sub> und Y= H Coniferylalkhol und X=Y=OCH <sub>3</sub> Sinapylalkohol gilt. (frei nach <sup>[20]</sup> ) .....	5
Schema 2-2: Beispielhafte Darstellung einer Rekombination der Monolignolradikale, wobei X=Y=H Cumarylalkohol, X=OCH <sub>3</sub> , Y= H Coniferylalkhol und X=Y=OCH <sub>3</sub> Sinapylalkohol gilt und anschließende Bildung des Lignins, (frei nach <sup>[20]</sup> ).....	6
Schema 2-3: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Modifizierung von Lignin mit einem Diisocyanat. ....	10
Schema 2-4: Allgemeines Schema zur Aminierung von Lignin mit Hilfe der <i>Mannich</i> -Reaktion. ....	12
Schema 2-5: Bildung des elektrophilen Iminiumions bei der <i>Mannich</i> -Reaktion.....	13
Schema 2-6: Bildung der <i>Mannich</i> -Base aus der CH-aciden Komponente und dem Iminiumion. ....	13
Schema 2-7: Reaktionsmechanismus der Mannich-Reaktion unter basischen Bedingungen. ...	13
Schema 2-8: Mechanismus der Betti-Reaktion an Phenolen. ....	13
Schema 2-9: Reaktion der <i>Betti</i> -Base mit Formaldehyd. ....	14
Schema 2-10: <i>Mannich</i> -Reaktion des Lignins mit Aminen zu zwei möglichen Produkten A und B. ....	14
Schema 2-11: Allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroxymethylierung an Lignin. <sup>[56]</sup> .....	15
Schema 2-12: Mechanismus der Nebenreaktion bei der Hydroxymethylierung an Lignin. ....	15
Schema 2-13: Additionsreaktion eines Isocyanates mit einem Polyol zu Urethan unter Wasserstoffumlagerung. <sup>[67]</sup> .....	17
Schema 2-14: Die Reaktion von Isocyanat mit Urethan zu Allophanat (1), sowie die Reaktion mit Harnstoff zu Biuret (2). <sup>[67]</sup> .....	18
Schema 2-15: Reaktion des Isocyanates mit Wasser zu primären Aminen unter Decarboxylierung (1), sowie Reaktion mit Aminen zu Harnstoff (2). <sup>[67]</sup> .....	19
Schema 2-16: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Bildung eines Polyurethanschaums durch die Reaktion von einer Isocyanatgruppe mit Wasser unter der Bildung von CO <sub>2</sub> als Treibgas zur Schaumbildung.....	19
Schema 4-1: Schematische Darstellung der Reaktion von funktionalisiertem Lignin mit Dibutylamin zur Bestimmung des Isocyanatgehalts (Rücktitration). ....	33
Schema 5-1: Allgemeine Reaktionsgleichung der Modifizierung von Lignin mit einem Diisocyanat.....	43
Schema 5-2: Reaktionsgleichung der Modifizierung von Kraft Lignin mit Methylendiphenylisocyanat in THF bei 66°C mit einer Reaktionszeit von 90 Minuten. ....	43
Schema 5-3: Allgemeine Reaktionsgleichung der Mannich Reaktion an Lignin.....	62
Schema 5-4: Reaktionsschema der Bildung von Urotropin aus Formaldehyd und Ammoniak. ....	65
Schema 5-5: Reaktionsmechanismus zur Hydroxymethylierung von Lignin. <sup>[56]</sup> .....	68
Schema 5-6: Mögliche Nebenreaktion (Kondensation) während der Reaktion der Hydroxymethylierung. ....	69
Schema 6-1: Wirkungsweise eines Gelkatalysators bei der Reaktion eines Polyols. ....	76
Schema 6-2: A: Reaktionsschema eines Blow- Katalysators mit Wasser, B: Komplexierung des Wassers mit dem Katalysators.....	77
Schema 6-3: Mögliche Reaktion zur Bildung eines Präpolymers aus Lignin und der Isocyanatkomponente.....	84

---

## Literaturverzeichnis

---

1. Laurichesse, S. and L. Averous, *Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers*. Progress in Polymer Science, 2014. **39**(7): p. 1266-1290.
2. *Römpp Chemie Lexikon*, ed. Auflage. 1995, Stuttgart: Thieme Verlag.
3. Marton, J., *Lignin Structure and Reactions*. Adv Chem, vol. 59. Washington, DC: American Chemical Society, 1966: p. 267 pp.
4. Benedikt, R. and M. Bamberger, *Über eine quantitative reaction des Lignins*. Monatsh Chem, 1890. **11**: p. 260–7.
5. K. Freudenberg and A.C. Neish, *The Constitution and Biosynthesis of Lignins*. Springer, New York, 1968.
6. Freudenberg, K., *Biosynthesis and constitution of lignin*. Nature, 1959. **183**: p. 1152-5.
7. Brunow, G., *Methods to reveal the structure of lignin*. In: Hofrichter M, Steinbüchel A, editors. *Lignin, humic substances and coal*. Biopolymers Online, 2004: p. 89–99.
8. Lindberg, J., A.K. Tuula, and K. Levon, *Specialty polymers from lignin*. In: Glasser WG, Simo Sarkanen S, editors. *Lignin: properties and materials*, ACS Symp Ser, 1989: p. 190-204.
9. Younesi-Kordkheili, H., et al., *Improving urea formaldehyde resin properties by glyoxalated soda bagasse lignin*. European Journal of Wood and Wood Products, 2014. **73**(1): p. 77-85.
10. Lin, S. and C. Dence, *Methods in lignin chemistry*. Springer-Verlag, 1992: p. 578 pp.
11. Doherty, W., P. Mousavioun, and C. Fellows, *Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers*. Industrail Crops and Products, 2011. **33**(2): p. 259-276.
12. Türk, O., *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*. 2014: Springer Vieweg.
13. Braun, F. and D. Braun, *The Chemistry of Lignin*. Academic Press, 1960: p. Springer.
14. Nimz, H., *Das Lignin der Buche - Entwurf eines Konstitutionsschemas*. Angewandte Chemie, 1974. **86**: p. 336-344.
15. Freudenberg, K. and A.C. Neish, *The Constitution and Biosynthesis of Lignins*. Springer, New York, 1968.
16. Windeisen, E. and G. Wegener, *Lignin as building unit for polymers*. In: Matyjaszewski K, Martin M, editors. *Polymer science: a comprehensive reference*. Amsterdam: Elsevier, 2012: p. 255-65.
17. Westermarck, U., B. Samuelsson, and K. Lundquist, *Homolytic cleavage of the b-ether bond in phenolic b-0-4 structures and its significance in high-yield pulping and lignin analysis*. Nord. Pulp Pap. Res. J. , 1997. **12** (3): p. 150-154.
18. Krüger, G., *Lignin - seine Bedeutung und Biogenese*. Chemie in unserer Zeit, 1976. **10** p. 21-29.
19. Sarkanen, K.V. and C.H. Ludwig, *Lignins: Occurance, Formation, Structure and Reactions*. Wiley, New York, 1971.
20. Behr, A. and T. Seidensticker, *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe*. 2018: Springer Spektrum.
21. Goring, D.A.I., *Thermal softening of lignin, hemicelluloses and cellulose*. Pulp Paper Mag Can, 1963. **62**: p. 517-27.
22. Irvine, G.M., *The glass transitions of lignin and hemicellulose and their measurement by differential thermal analysis*. Tappi, 1984. **67**: p. 118-21.

23. Chakar, F.S. and A.J. Ragauskas, *Review of current and future softwoodkraft lignin process chemistry*. Ind Crops Prod, 2004. **20**: p. 131-41.
24. Niemi, H., et al., *Fractionation of organic and inorganic compounds from black liquor by combining membrane separation and crystallization*. Chem Eng Technol 2011. **34**: p. 593–8.
25. Chung, H.Y. and N.R. Washburn, *Extraction and Types of Lignin*. Lignin in Polymer Composites, ed. O. Faruk and M. Sain. 2016, Norwich: William Andrew Inc. 13-25.
26. Blechschmidt, J., *Taschenbuch der Papiertechnik*. Vol. 1. Auflage. 2010: Carl Hanser Fachbuchverlag,.
27. Figueiredo, P., et al., *Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications*. Progress in Materials Science, 2018. **93**: p. 233-269.
28. Feldman, D., et al., *Recycling lignin for engineering applications, Materials research society symposiums proceedings*. 1992. **266**: p. 177-192.
29. Erdocia, X., et al., *Organosolv blackliquor hydrolysis to obtain low molecular weight phenolic compounds*. Chem Eng Trans, 2012. **29**: p. 535–40.
30. Amen-Chen, C., H. Pakdel, and C. Roy, *Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review*. Bioresource Technology, 2001. **79**(3): p. 277-299.
31. Swain, P.K., L.M. Das, and S.N. Naik, *Biomass to liquid: a prospective challenge to research and development in 21st century*. Renew SustainEnergy Rev, 2011. **15**: p. 4917–33.
32. Zakzeski, J. and B. Weckhuysen, *Lignin solubilization and aqueous phase reforming for the production of aromatic chemicals and hydrogen*. ChemSusChem, 2011. **4**: p. 369-78.
33. Hamaguchi, M., M. Cardoso, and E. Vakkilainen, *Alternative technologies for biofuels production in kraft pulp mills-potential and prospects*. Energies, 2012. **5**: p. 2288–309.
34. Du, X., J. Li, and M. Lindström, *Modification of industrial softwood kraft lignin using Mannich reaction with and without phenolation pretreatment*. Industrial Crops and Products, 2014. **52**: p. 729-735.
35. Chauhan, M., et al., *Effect of functionalized lignin on the properties of lignin-isocyanate prepolymer blends and composites*. European Polymer Journal, 2014. **52**: p. 32-43.
36. Gómez-Fernández, S., et al., *Properties of flexible polyurethane foams containing isocyanate functionalized kraft lignin*. Industrial Crops and Products, 2017. **100**: p. 51-64.
37. Tejado, A., et al., *Isocyanate curing of novolac-type ligno-phenol-formaldehyde resins*. Industrial Crops and Products, 2008. **27**(2): p. 208-213.
38. Viell, J., et al., *Is biomass fractionation by Organosolv-like processes economically viable? A conceptual design study*. Bioresource Technology, 2013. **150**: p. 89-97.
39. Thring, R., P. Ni, and S.J.I.J.o.P.M. Aharoni, *Molecular weight effects of the soft segment on the ultimate properties of lignin-derived polyurethanes*. 2004. **53**(6): p. 507-524.
40. Sarkar, S. and B. Adhikari, *Synthesis and characterization of lignin-HTPB copolyurethane*. European Polymer Journal, 2001. **37**(7): p. 1391-1401.
41. Matsushita, Y.J.J.o.W.S., *Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties*. 2015. **61**(3): p. 230-250.
42. Duong, L.D., et al., *High Molecular-Weight Thermoplastic Polymerization of Kraft Lignin Macromers with Diisocyanate*. Bioresources, 2014. **9**(2): p. 2359-2371.

43. Cateto, C., M. Barreiro, and A. Rodrigues, *Kinetic study of the formation of lignin-based polyurethanes in bulk*. Reactive and functional polymers, 2011. **71**(8): p. 863-869.
44. Matsushita, Y. and S. Yasuda, *Reactivity of a condensed-type lignin model compound in the Mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin*. Journal of Wood Science, 2003. **49**: p. 166-171.
45. Kürti, L. and B. Czako., *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis. Back-ground and detailed mechanisms*. 2005, Amsterdam: Elsevier.
46. Cummings, T.F. and J.R. Shelton, *MANNICH REACTION MECHANISMS*. Journal of Organic Chemistry, 1960. **25**(3): p. 419-423.
47. Deng, Y.Y., et al., *Kinetics of 3,4-Dihydro-2H-3-phenyl-1,3-benzoxazine Synthesis from Mannich Base and Formaldehyde*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(5): p. 1933-1939.
48. Pan, H., G. Sun, and T. Zhao, *Synthesis and characterization of aminated lignin*. Int J Biol Macromol, 2013. **59**: p. 221-6.
49. Zhang, J., et al., *A modified lignin absorbent for the removal of 2,4,6-trinitrotoluene*. Chemical Engineering Journal, 2011. **168**(3): p. 1055-1063.
50. Xin, J., et al., *A novel and formaldehyde-free preparation Method for Lignin Amine and Its Enhancement for Soy Protein Adhesive*. Journal of Polymers and the Environment, 2017. **25**(3): p. 559-605.
51. Matsushita, Y. and S. Yasuda, *Reactivity of a condensed-type lignin model compound in the Mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin*. J. Wood Sci 2003. **49**: p. 166-71.
52. Yue, X.P., F.G. Chen, and X.S. Zhou, *IMPROVED INTERFACIAL BONDING OF PVC/WOOD-FLOUR COMPOSITES BY LIGNIN AMINE MODIFICATION*. Bioresources, 2011. **6**(2): p. 2022-2034.
53. Kudanga, T., et al., *Reactivity of long chain alkylamines to lignin moieties: Implications on hydrophobicity of lignocellulose materials*. Journal of Biotechnology, 2010. **149**(1-2): p. 81-87.
54. Malutan, T., R. Nicu, and V.I. Popa, *CONTRIBUTION TO THE STUDY OF HYDROXYMETHYLATION REACTION OF ALKALI LIGNIN*. Bioresources, 2008. **3**(1): p. 13-20.
55. Benar, P., et al., *Principal component analysis of the hydroxymethylation of sugarcane lignin: A time-depending study by FTIR*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1999. **19**(1-2): p. 151-165.
56. Goncalves, A.R. and P. Benar, *Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products*. Bioresource Technology, 2001. **79**(2): p. 103-111.
57. Ungureanu, E., et al., *CHEMICAL MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF STRAW LIGNIN*. Cellulose Chemistry and Technology, 2009. **43**(7-8): p. 263-269.
58. Mu, Y., et al., *Study on composite adhesive of hydroxymethylated liginosulfonate/phenol-formaldehyde resin with low free formaldehyde*. 2009. **29**(3): p. 38-42.
59. Ouyang, X.P., et al., *Chemical modification of lignin assisted by microwave irradiation*. Holzforschung, 2011. **65**(5): p. 697-701.
60. Gilca, I.A., et al., *Preparation of lignin nanoparticles by chemical modification*. Iranian Polymer Journal, 2014. **23**(5): p. 355-363.
61. Kaur, R., S.K. Uppal, and P. Sharma, *Antioxidant and Antibacterial Activities of Sugarcane Bagasse Lignin and Chemically Modified Lignins*. Sugar Tech, 2017. **19**(6): p. 675-680.

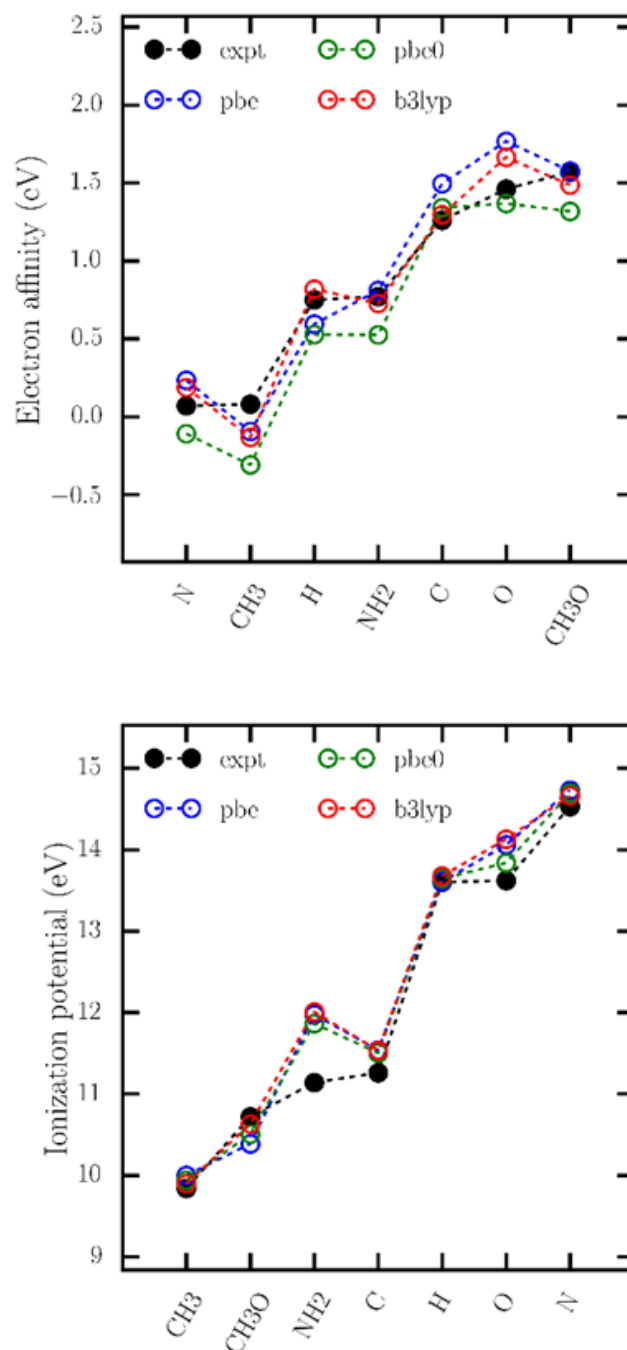
62. Capraru, A.M., et al., *CHEMICAL AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF ANNUAL PLANT LIGNINS MODIFIED BY HYDROXYMETHYLATION REACTION*. Cellulose Chemistry and Technology, 2012. **46**(9-10): p. 589-597.
63. Taverna, M.E., et al., *Hydroxymethylation of technical lignins from South American sources with potential use in phenolic resins*. Journal of Applied Polymer Science, 2019. **136**(26).
64. Chen, G., et al., *The Evaluation of Sodium Hydroxymethyl Lignosulfonate as an Ecofriendly Drilling Fluid Additive*. Petroleum Science and Technology, 2014. **32**(15): p. 1816-1823.
65. Odian, G.G., *Principles of polymerization*. 2004, Hoboken N.J.: Wiley-Interscience.
66. M. D. Lechner, K.G., E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*. Vol. 5. Auflage. 2014, Berlin Heidelberg: Springer.
67. Meier-Westhues, U., *Polyurethane: Lacke, Kleb-und Dichtstoffe*. 2007: Vincentz.
68. Dzierza, W., *Mechanical Properties of Crosslinked Polyurethanes* Journal of Applied Polymer Science, 1978. **22**: p. 1331-1342.
69. Laas, H.J., R. Halpaap, and J. Pedain, *Zur Synthese aliphatischer Polyisocyanate – Lackpolyisocyanate mit Biuret-, Isocyanurat- oder Uretidionstruktur*. Journal für praktische Chemie, 1994. **336**(3): p. 185-200.
70. Sabu, T., et al., *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks*. 2017: Elsevier.
71. Yoshida, H., et al., *Kraft Lignin in Polyurethanes .1. Mechanical-Properties of Polyurethanes from a Kraft Lignin Polyether Triol Polymeric Mdi System*. Journal of Applied Polymer Science, 1987. **34**(3): p. 1187-1198.
72. Klemmner, D. and K.C. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. 1991, München: Carl Hanser Verlag.
73. Obaid, N., M.T. Kortschot, and M. Sain, *Lignin-Based Foaming Materials In: Lignin in Polymer Composites*. Elsevier, 2016: p. 217-230.
74. Faruk, O., et al., *Development of Lignin and Nanocellulose Enhanced Bio PU Foams for Automotive Parts*. Journal of Polymers and the Environment, 2014. **22**(3): p. 279-288.
75. Hatakeyama, H. and T. Hatakeyama, *Environmentally compatible hybrid-type polyurethane foams containing saccharide and lignin components*. Macromolecular Symposia, 2005. **224**: p. 219-226.
76. Glasser, W.G. and R.H. Leitheiser, *ENGINEERING PLASTICS FROM LIGNIN .11. HYDROXYPROPYL LIGNINS AS COMPONENTS OF FIRE RESISTANT FOAMS*. Polymer Bulletin, 1984. **12**(1): p. 1-5.
77. Amaral, J.S., et al., *Fungal degradation of lignin-based rigid polyurethane foams*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(10): p. 2069-2076.
78. Thring, R.W., M.N. Vanderlaan, and S.L. Griffin, *Polyurethanes from Alcell (R) lignin*. Biomass & Bioenergy, 1997. **13**(3): p. 125-132.
79. Saraf, V.P., et al., *Engineering Plastics from Lignin .6. Structure Property Relationships of Peg-Containing Polyurethane Networks*. Journal of Applied Polymer Science, 1985. **30**(5): p. 2207-2224.
80. Rials, T.G. and W.G. Glasser, *Engineering Plastics from Lignin .13. Effect of Lignin Structure on Polyurethane Network Formation*. Holzforschung, 1986. **40**(6): p. 353-360.
81. Laurichesse, S., C. Huillet, and L. Averous, *Original polyols based on organosolv lignin and fatty acids: new bio-based building blocks for segmented polyurethane synthesis*. Green Chemistry, 2014. **16**(8): p. 3958-3970.

82. Cateto, C.A., M.F. Barreiro, and A.E. Rodrigues, *Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR*. Industrial Crops and Products, 2008. **27**(2): p. 168-174.
83. Obaid, N., M.T. Kortschot, and M. Sain, *Lignin-Based Foaming Materials*. Lignin in Polymer Composites, ed. O. Faruk and M. Sain. 2016, Norwich: William Andrew Inc. 217-232.
84. Mahmood, N., et al., *Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters*. Bioresource Technology, 2013. **139**: p. 13-20.
85. Chung, H. and N. Washburn, *Improved Lignin Polyurethane Properties with Lewis Acid Treatment*. Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**: p. 2840-2846.
86. de Oliveira, F., et al., *Lignopolyurethanic materials based on oxypropylated sodium lignosulfonate and castor oil blends*. Industrial Crops and Products, 2015. **72**: p. 77-86.
87. Pan, X. and J.N. Saddler, *Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam*. Biotechnology for Biofuels, 2013. **6**(1): p. 12.
88. Zhang, X.F., et al., *Effects of Surface Functionalization of Lignin on Synthesis and Properties of Rigid Bio-Based Polyurethanes Foams*. Polymers, 2018. **10**(7).
89. Zhang, C., H. Wu, and M.R. Kessler, *High bio-content polyurethane composites with urethane modified lignin as filler*. Polymer, 2015. **69**: p. 52-57.
90. Huo, S.P., et al., *Crosslinking kinetics of the formation of lignin-aminated polyol-based polyurethane foam*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **125**(1): p. 152-157.
91. Liu, J., et al., *Improving Aging Resistance and Mechanical Properties of Waterborne Polyurethanes Modified by Lignin Amines* Journal of Applied Polymer Science, 2013. **130**: p. 1736-1742.
92. Santiago-Medina, F.J., et al., *Polyurethanes from Kraft Lignin without Using Isocyanates*. Journal of Renewable Materials, 2018. **6**(4): p. 413-425.
93. Yang, L., et al., *Modification of renewable resources-lignin-by three chemical methods and its applications to polyurethane foams*. Polymers for Advanced Technologies, 2014. **25**(10): p. 1089-1098.
94. 3386-1:2015-10, D.I., *Polymeric materials, cellular flexible - Determination of stress-strain characteristics in compression - Part 1: Low-density materials*. 2015, Beuth.
95. Granata, A. and D.S. Argyropoulos, *2-Chloro-4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995. **43**(6): p. 1538-1544.
96. Zawadzki, M. and A. Ragauskas, *N-hydroxy compounds as new internal standards for the 31P-NMR determination of lignin hydroxy functional groups*. Holzforschung, 2001. **55**(3): p. 283-285.
97. 14896:2009, D.I., *Kunststoffe - Polyurethanstoffe - Bestimmung des Isocyanatanteils (ISO 14896:2009)*, in Ref. Nr. EN ISO 14896:2009D. 2009, European Committee for Standardization.
98. Grellmann, W. and S. Seidler, *Kunststoffprüfung*. Vol. 2. 2011: Hanser.
99. Menges, G., et al., *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. Vol. 6. 2011: Hanser.
100. Frick, A. and C. Stern, *Einführung in die Kunststoffprüfung*. 2017: Hanser.
101. Meister, S., et al., *Mechanische Kennwertermittlung für Mikrobauteile an spritzgegossenen Mikro-Zugprüfkörpern*. Zeitschrift Kunststofftechnik, 2013. **8**(1).

102. VillasenorOchoa, H. *Engineering Fundamentals Refresh*, [www.fictiv.com/hwg/design/engineering-fundamentals-refresh-strength-vs-stiffness-vs-hardness](http://www.fictiv.com/hwg/design/engineering-fundamentals-refresh-strength-vs-stiffness-vs-hardness). 05-06-2018 05.06.2018].
103. Mezger, T.G., *Angewandte Rheologie*. 2014, Graz, Österreich: Anton Paar.
104. Hesse, M., H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Vol. 7. 2005: Thieme.
105. Bailey, M.E., V. Kirss, and R.G. Spaunburgh, *REACTIVITY OF ORGANIC ISOCYANATES*. Industrial and Engineering Chemistry, 1956. **48**(4): p. 794-797.
106. Boufi, S., et al., *URETHANES AND POLYURETHANES BEARING FURAN MOIETIES .4. SYNTHESIS, KINETICS, AND CHARACTERIZATION OF LINEAR-POLYMERS*. Macromolecules, 1993. **26**(25): p. 6706-6717.
107. Fan, L.H., et al., *Polymerization kinetics of polyurethane and vinyl ester resin interpenetrating polymer networks by using Fourier transform infrared spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **59**(9): p. 1417-1426.
108. Elwell, M.J., et al., *An FT ir study of reaction kinetics and structure development in model flexible polyurethane foam systems*. Polymer, 1996. **37**(8): p. 1353-1361.
109. Ellis, A.V., M.A. Wilson, and P. Forster, *Bayer poisons: Degradation of mason lignin in sodium hydroxide at 145 degrees C*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(25): p. 6493-6502.
110. Jung, W., et al., *Changes in Lignin Chemistry of Switchgrass due to Delignification by Sodium Hydroxide Pretreatment*. Energies, 2018. **11**(2): p. 12.
111. Evstigneev, E.I., *Factors affecting lignin solubility*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2011. **84**(6): p. 1040-1045.
112. Ashby, M.F., *The properties of foams and lattices*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2006. **364**(1838): p. 15-30.
113. Wang, Z., et al., *Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane Films from Peroxy-acid Wheat Straw Lignin*. BioResources, 2013. **8**(3): p. 3833-3843.
114. Batzer, H., *Polymere Werkstoffe Band I*. 1985: Georg Thieme Verlag.
115. Huh, D. and S. Cooper, *Dynamic Mechanical Properties of Polyurethane Block Polymers*. Polymer Engineering and Science, 1971. **11**(5): p. 369.
116. Li, S., R. Vatanparast, and H. Lemmetyinen, *Cross-linking kinetics and swelling behaviour of aliphatic polyurethane*. Polymer, 2000. **41**(15): p. 5571-5576.



DFT-Rechnung:

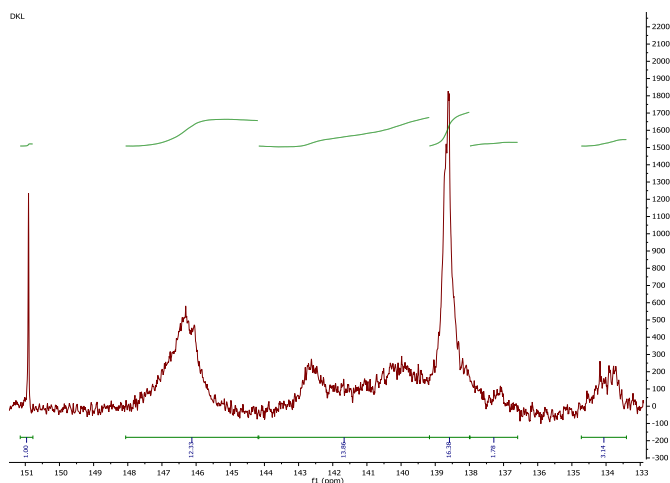


Vergleich der Elektronenaffinität (links) und des Ionisationspotentials (rechts) verschiedener Spezies, die unter Verwendung verschiedener Funktionale zueinander und mit dem experimentellen Wert (expt) bestimmt wurden.

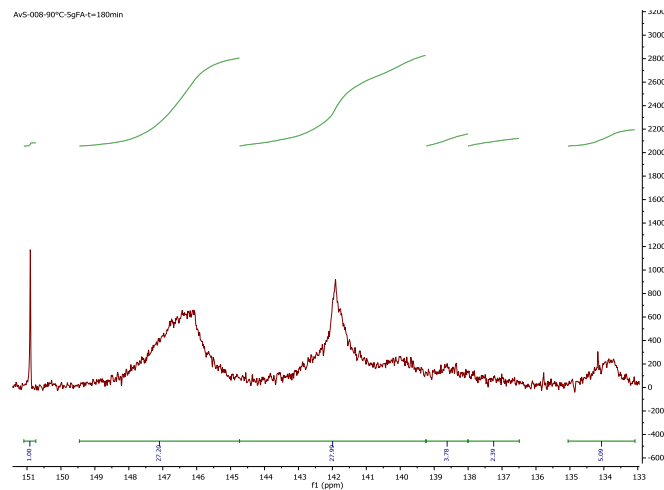
Ionisationspotential und Elektronenaffinität verschiedener Spezies, berechnet unter Verwendung verschiedener Funktionale (PBE, PBE0 und B3LYP) sowie der entsprechenden experimentellen Werte (Expt).

	Expt		PBE		PBE0		B3LYP	
	I [eV]	A [eV]	I [eV]	A [eV]	I [eV]	A [eV]	I [eV]	A [eV]
H	13.60	0.75	13.61	0.59	13.64	0.53	13.67	0.82
C	11.26	1.26	11.53	1.50	11.50	1.34	11.53	1.30
N	14.53	0.07	14.73	0.23	14.69	-0.11	14.66	0.19
O	13.62	1.46	14.06	1.77	13.84	1.37	14.12	1.67
CH <sub>3</sub>	9.84	0.08	9.99	-0.09	9.93	-0.31	9.89	-0.13
CH <sub>3</sub> O	10.72	1.57	10.38	1.58	10.51	1.32	10.63	1.48
NH <sub>2</sub>	11.14	0.77	11.97	0.81	11.86	0.53	12.00	0.73

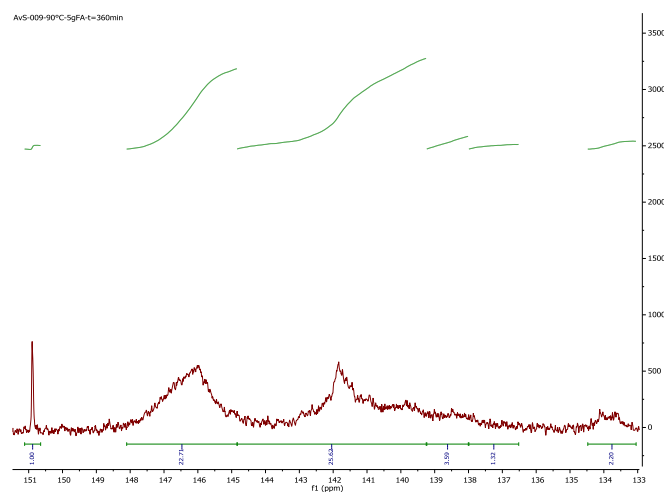
<sup>31</sup>P-NMR:



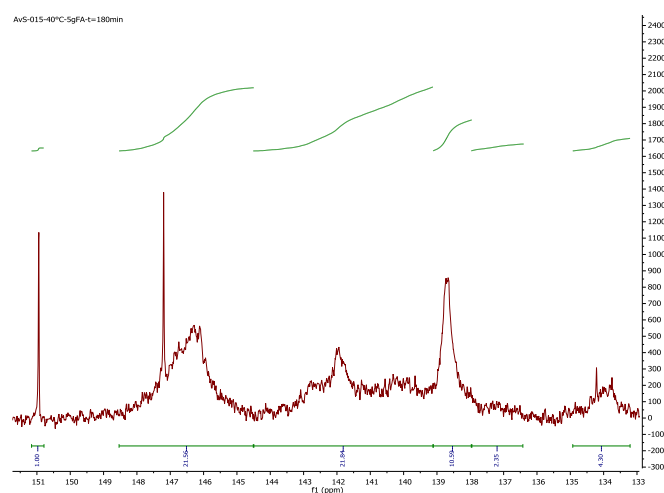
<sup>31</sup>P-NMR von unmodifiziertem Kraft Lignin.



$^{31}\text{P}$ -NMR von hydroxymethylierten Kraft Lignin bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C und einer Reaktionszeit von 180 Min.

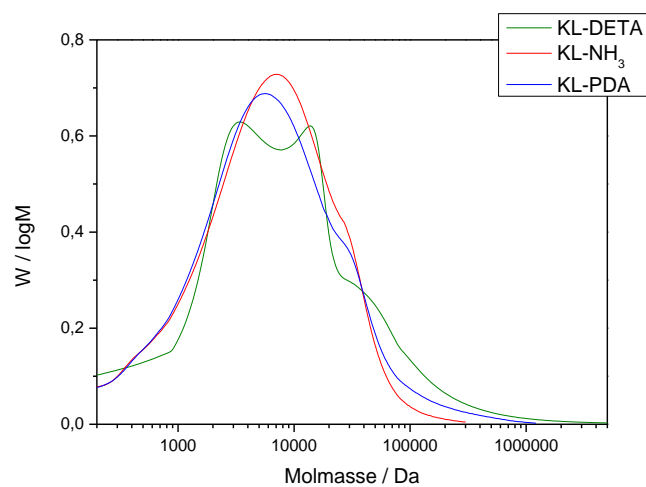


$^{31}\text{P}$ -NMR von hydroxymethylierten Kraft Lignin bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C und einer Reaktionszeit von 360 Min.

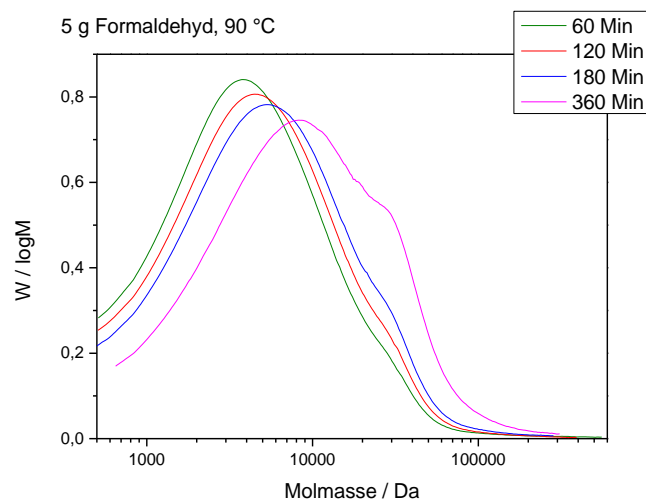


$^{31}\text{P}$ -NMR von hydroxymethylierten Kraft Lignin bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C und einer Reaktionszeit von 180 Min.

## GPC Messungen:

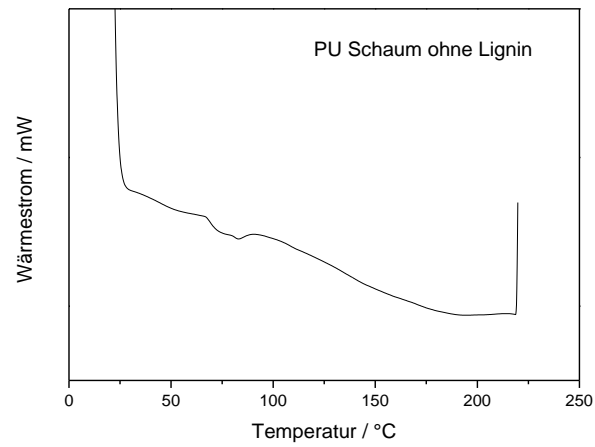


GPC Messungen von KL-DETA, KL-NH<sub>3</sub> und KL-PDA.

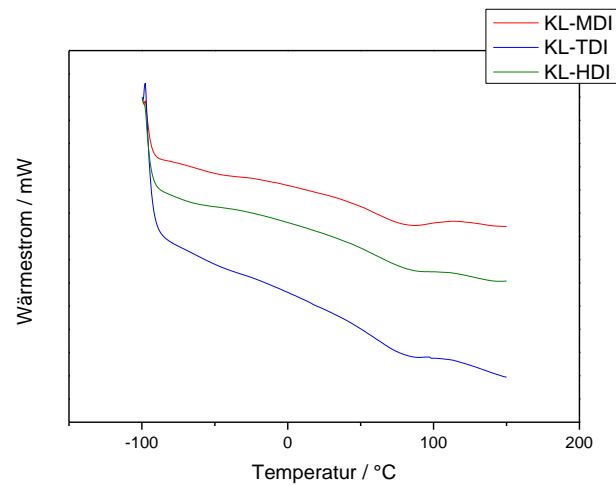


GPC Messungen von hydroxymethyliertem Lignin mit 5 g Formaldehyd und bei einer Temperatur von 90 °C, gemessen bei unterschiedlichen Reaktionszeiten.

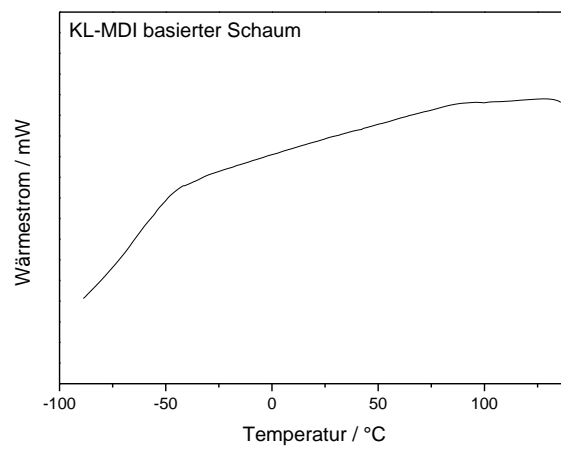
DSC Messungen:



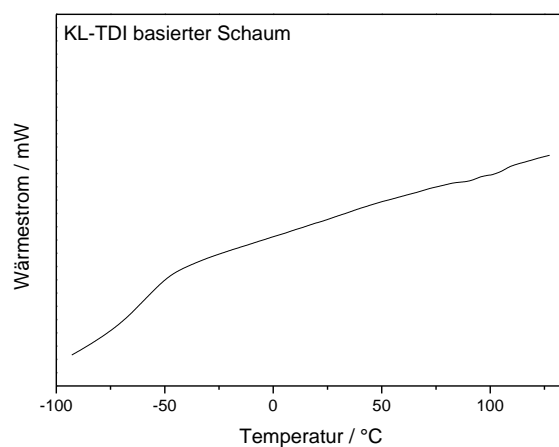
DSC Messung des PU Schaums ohne Lignin.



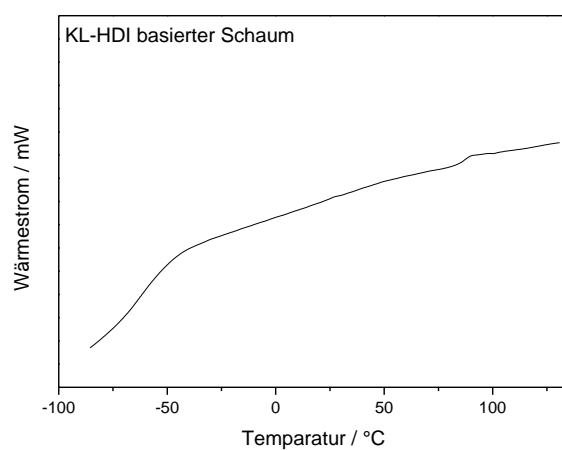
DSC Messungen von KL-MDI, KL-TDI und KL-HDI.



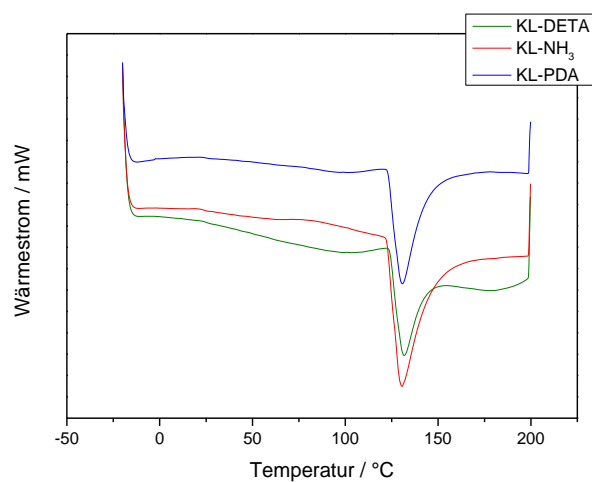
DSC-Messung von KL-MDI basiertem PU-Schaum.



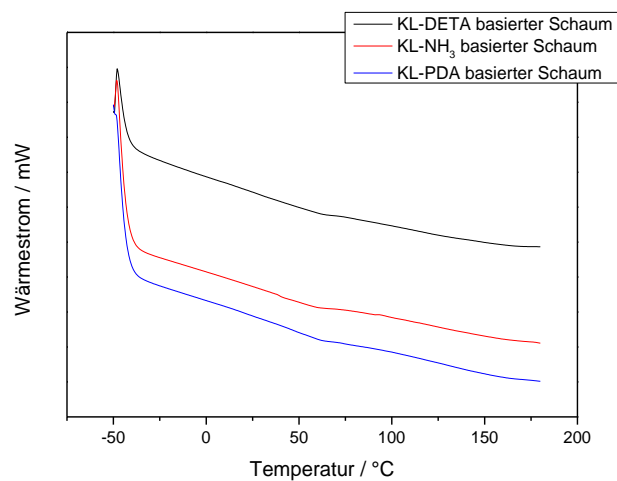
DSC-Messung von KL-TDI basiertem PU-Schaum.



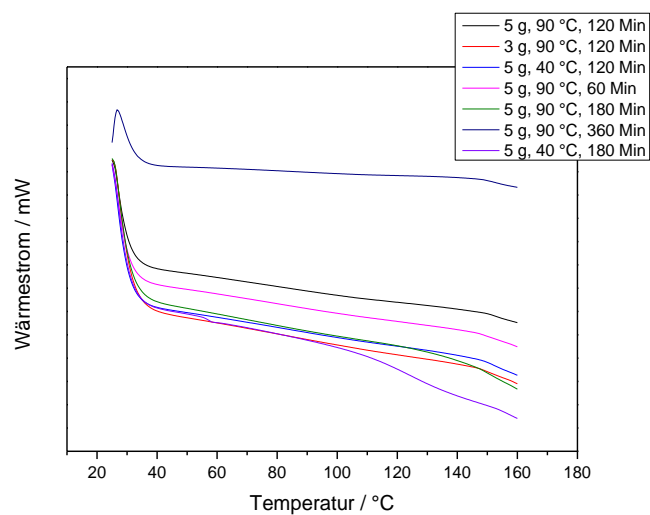
DSC Messung von KL-HDI basiertem PU-Schaum.



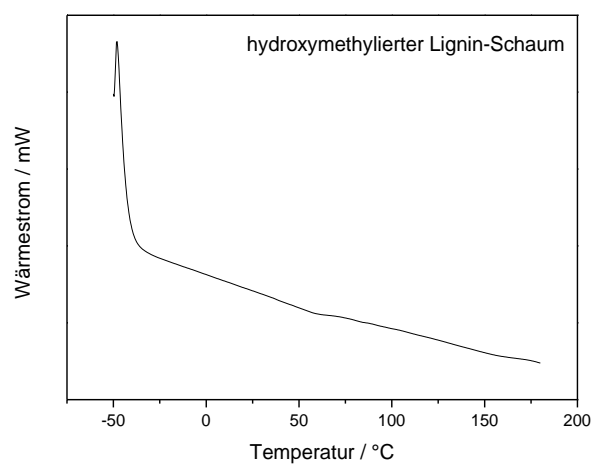
DSC-Messung von KL-DETA, KL-NH<sub>3</sub> und KL-PDA.



DSC-Messung von KL-DETA, KL-NH<sub>3</sub> und KL-PDA basierten PU-Schäumen.

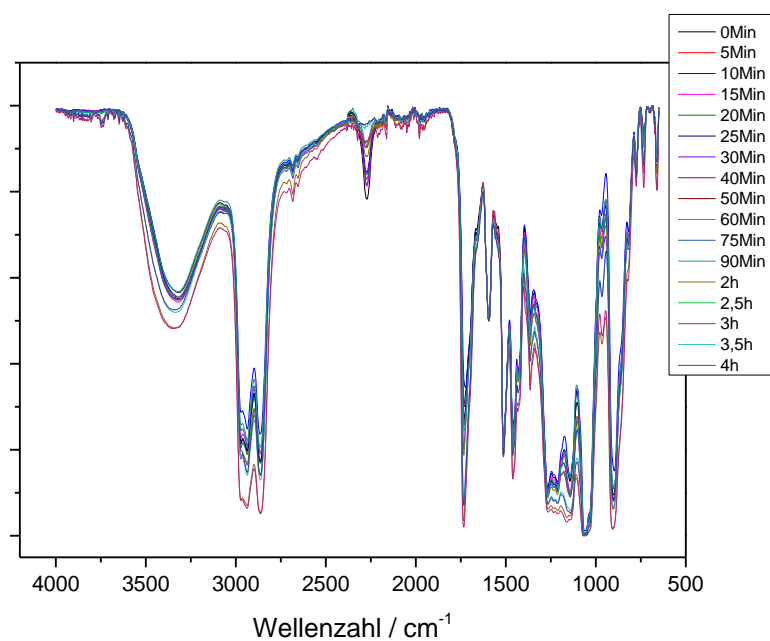


DSC-Messung von hydroxymethyliertem Lignin unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.



DSC-Messung von hydroxymethyliertem Lignin-Schaum.

## Kinetik-Messungen:



IR-Messungen der Kinetikbestimmung mit Kraft Lignin, HDI und PCL.





---

## Erklärungen

---

Erklärung gemäß §8(1) Promotionsordnung

Mareike Zieglowski

Darmstadt,

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig und nur mit den mir zulässigen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Disserttion wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Fassung zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht. Die schriftliche Version stimmt zudem mit der elektronischen Version überein. Die identische Version für die Durchführung des Promotionsverfahrens liegt vor. Außerdem erkläre ich, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

Mareike Zieglowski

---

## Erklärung gemäß §9 Promotionsordnung

Mareike Zieglowski

Darmstadt,

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle wörtlichen und paraphrasierten Zitate wurden angemessen kenntlich gemacht. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Fassung zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht.

---

Mareike Zieglowski